

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ВЫСОКОПОЛИМЕРАХ

И. Я. Слоним

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	609
II. Изучение структуры полимеров методом ЯМР	610
1. Изучение кристалличности полимеров	611
2. Изучение стереорегулярности	615
3. Изучение строения цепи	616
4. Изучение ориентации	618
5. Изучение ЯМР в деформированном полимере	619
6. Изучение влияния наполнителей	620
III. Изучение молекулярного движения в полимерах методом ЯМР	620
1. Изменение ширины линий с температурой	621
2. Изменение второго момента линий с температурой	623
3. Времена релаксации, частоты корреляции и энергия активации молекулярных движений в полимерах	633
4. Применение изотопного замещения для изучения движений в полимерах методом ЯМР	635
5. Сравнение данных метода ЯМР с результатами, полученными другими методами	636
IV. Изучение химических процессов в полимерах	637
1. Изучение полимеризации	638
2. Изучение процессов «сшивания» цепей в полимерах	638
3. Изучение действия облучения на полимеры	639
4. Изучение деструкции полимеров	641
V. ЯМР в системе полимер — низкомолекулярное вещество	642
1. Гомогенные (однофазные) системы	642
2. Гетерогенные (двухфазные) системы	648
VI. Библиография работ по ЯМР в полимерах	650

I. ВВЕДЕНИЕ

Применение метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) к изучению высокополимеров началось вскоре после открытия метода^{1, 2}. После того, как в ряде стран были выпущены надежные и сравнительно простые в обращении ЯМР спектрометры, число работ в этой области быстро растет.

Особенно большое значение приобретает метод ЯМР в связи с задачами исследования стереоспецифических полимеров, изучения микроструктуры полимеров и молекулярных движений в них, на что указывают Марк и Гудмэн³, Слонимский⁴, Китайгородский⁵, Волькенштейн и Птицын⁶.

Цель настоящего обзора — осветить основные направления в изучении высокомолекулярных веществ методом ЯМР. Предполагается, что принципы метода известны читателю; с ними можно познакомиться по книгам⁷⁻¹³ и обзорам, опубликованным в отечественных¹⁴⁻²⁰ и иностранных²¹⁻²⁴ журналах. Применению ЯМР при исследовании полимеров посвящены обзоры²⁵⁻³⁶.

При рассмотрении явления ЯМР в полимерах следует иметь в виду особенности в строении и свойствах полимерных тел, в первую оче-

редь — наличие двух структурных единиц, цепных молекул и звеньев, и образование «надструктур»^{37, 38}.

В полимерах, находящихся в кристаллическом состоянии, как правило, имеются неупорядоченные области — незакристаллизовавшиеся пачки, области поворотов пачек и др.; возможно образование «газокристаллических» структур, в которых центры цепей образуют правильную решетку, но ориентация их сечений беспорядочна³⁹. В стеклообразных полимерах может сохраняться большая свобода реориентации отдельных звеньев, вплоть до весьма низких температур. Полимерное тело, находящееся в высокомягкоточном состоянии, можно считать стеклообразным по отношению к цепным молекулам в целом и жидким по отношению к отдельным звеньям. Очевидно, спектр твердого полимерного тела будет, в зависимости от условий, сходен со спектром кристаллического твердого тела либо со спектром жидкости.

Весьма важной особенностью полимеров, которую также надо учитывать при рассмотрении данных, полученных методом ЯМР, является сложный характер процессов релаксации. Изучение диэлектрических, динамических, механических и других свойств полимеров показывает, что в них имеется не одна частота корреляции молекулярных движений, а набор частот, иногда очень широкий. Поэтому простейшая теория ядерной магнитной релаксации, применимость которой для низкомолекулярных веществ проверена во многих случаях, может применяться к полимерам лишь с оговорками, а иногда не дает даже качественного согласия с опытом.

Как на особенно резкий случай расхождения теории и опыта можно указать на измерение продольного T_1 и поперечного T_2 времен релаксации в полидиметилсилоксане⁴⁰: в точке минимума T_1 найдено отношение $T_1/T_2 \approx 1300$, в то время, как теория релаксации дает $T_1/T_2 \approx 2$. Не приходится удивляться тому, что интерпретация данных, полученных методом ЯМР в высокополимерах, как правило, нелегка. Нередко из одних и тех же экспериментальных результатов делаются разные выводы (например, при изучении вулканизации каучука^{30, 41}).

Трудности будут, по-видимому, преодолены при дальнейшем развитии теории (см., например⁴²), а также благодаря быстрому прогрессу в экспериментальных методах — использованию спектрометров высокого разрешения для растворов и расплавов полимеров, проведению исследований в широком интервале температур на большом ряду полимергомологов, применению метода вращения твердого образца⁴³, использованию изотопного замещения, изучения ориентированных полимеров, полимеров в напряженном состоянии и т. д.

Разумеется, метод ЯМР должен применяться не изолированно, а вместе с другими физическими и химическими методами.

II. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР

Метод ЯМР был неоднократно использован для определения структуры химических соединений. Его преимуществом является то, что можно получить сведения о положении протонов, которые не дает и наиболее широко применяемый для изучения структуры рентгенографический метод. В то же время необходимо иметь в виду, что из-за «белоты» спектра ЯМР твердого тела, объем информации, получаемый методом ЯМР, сравнительно невелик. На основании только данных ЯМР (второй момент линии ЯМР и его зависимость от ориентации кристалла в магнитном поле) нельзя определить сколько-нибудь сложную кристаллическую структуру. Однако анализ спектра ЯМР может дать решающие доводы, например, тогда, когда надо сделать выбор между двумя или несколькими возможными структурами. В некоторых слу-

чаях, когда в веществе имеются небольшие группы ядер, например, пары протонов в кристаллизационной воде в гипсе⁴⁴ или сегнетовой соли⁴⁵, можно определить величины и ориентации межатомных расстояний. Как пример успешного применения метода ЯМР для определения структуры можно привести работы Александрова по структуре кристаллов^{46–48}.

1. Изучение кристаллических полимеров

Уже в первых работах по ЯМР в полимерах отмечалось, что кристаллизация сильно влияет на величину и форму сигнала. Холройд и другие⁴⁹ обнаружили, что при быстром охлаждении натурального каучука до -35° амплитуда сигнала остается большой, так как кристаллизация не успевает пройти, а при выдерживании образца при температуре -25° , близкой к температуре максимальной скорости кристаллизации, наблюдается расширение и ослабление линии.

Влияние степени кристалличности на ширину линии обнаружено для политетрафторэтилена⁵⁰. Большое внимание привлек вопрос о связи между степенью кристалличности и спектром ЯМР после работ Вильсона и Пейка^{51, 52}, показавших, что в определенном температурном интервале линия ЯМР H^1 в полиэтилене и F^{19} в политетрафторэтилене имеет структуру, характерную для двухфазной системы (рис. 1). При температуре выше 0° линия состоит из двух компонент: узкой и широ-

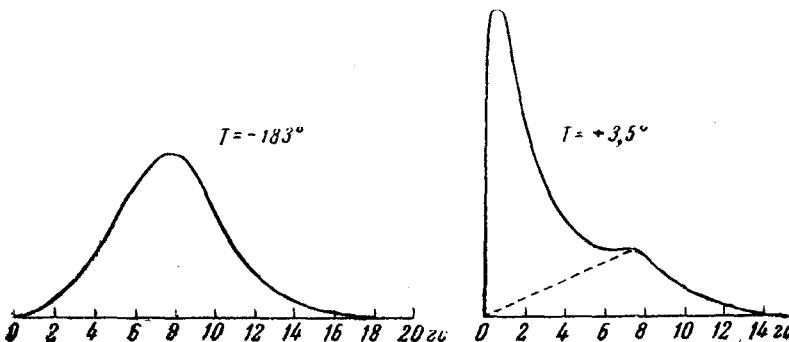


Рис. 1. Производная кривой поглощения ЯМР полиэтилена⁵¹ (изображены половины кривых).

кой, как показано на рис. 1 пунктиром. Вильсон и Пейк высказали предположение, что узкая линия соответствует аморфной части образца, а широкая — кристаллической. При отсутствии эффектов насыщения площадь под кривой сигнала пропорциональна числу ядер. Поэтому можно считать, что отношение площадей под кривыми, ограничивающими широкую и узкую компоненту сигнала, равно отношению чисел ядер в кристаллической и аморфной части образца. При записи кривой производной, как на рис. 1, площади сигнала соответствуют первому моменту кривой. Таким образом, исследователи получили метод определения «степени кристалличности». Применение его к полиэтилену при комнатной температуре оказалось весьма успешным. Для ряда полиэтиленов⁵³, со степенью кристалличности ϵ , равной 59—93%, расхождение между величинами ϵ , определенными рентгенографическим методом и методом ЯМР, не превышало 1,8%, причем, как указывал автор, метод ЯМР имел преимущества: лучшую воспроизводимость, нечувствительность к ориентации. Смит⁵⁴ использовал метод ЯМР при изучении ряда полиэтиленов и сополимеров этилена с пропиленом и 1-бутеном. На графике зависимости степени кристалличности от удельного объема

точки, полученные методом ЯМР и рентгенографическим методом, ложатся на одну прямую; близкие значения ϵ дает и ИК-спектроскопия. Метод определения степени кристалличности по отношению компонент сложной линии применял также Коллинс⁵⁵ при изучении кинетики восстановления кристаллической структуры в закаленном полиэтилене. Фудзивара⁵⁶ — для полиэтилена и поливинилхлорида, Фушилло⁵⁷ — для ряда полиэтиленов, Нишиока⁵⁸ — для полипропилена.

Однако попытки распространения метода определения кристалличности по Вильсону и Пейку на другие полимеры и применения метода в широком интервале температур не дали удовлетворительных результатов. Фушилло и Зауэр⁵⁹ отмечают, что для полиэтилена и найлона в широком интервале температур процент кристалличности, определенный по относительной величине широкой компоненты сигнала ЯМР, не совпадает с определенным рентгенографическим методом. Это подтверждается измерениями на облученных полимерах: когда облучение снижает кристалличность до нуля, сохраняется большая величина широкой компоненты линии за счет образования поперечных связей. В последующих работах Зауэра и других⁶⁰ для полибутена и полипропилена и Слихтера и Манделль⁶¹ для облученного полиэтилена также отмечается значительное расхождение между результатами измерения степени кристалличности по Вильсону и Пейку и другими методами — по плотности и рентгенографическим.

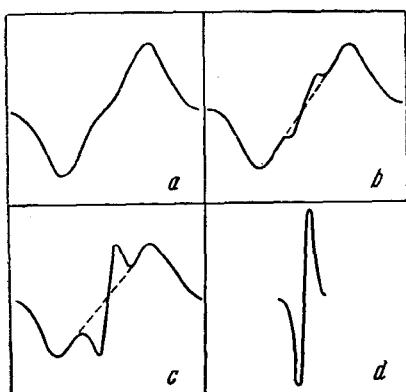


Рис. 2. Зависимость формы линии ЯМР от времен корреляции в двух фазах⁶²

Слихтер и Мак-Колл⁶² и Фушилло с сотрудниками⁶³ объяснили причину этих расхождений. Методы определения процента кристалличности: рентгенографический, по удельному объему

и метод ЯМР измеряют разные физические величины. Очевидно, анализ рентгенограммы дает возможность установить степень упорядоченности в образце; удельный объем зависит от плотности упаковки. Форма сигнала ЯМР определяется не положением цепей и групп в полимере, а характером движения в нем. Если в твердом теле имеются подвижные группы, линия ЯМР сужается вследствие усреднения локальных магнитных полей; сужение наступает в случае, когда время корреляции меньше 10^{-4} сек. Если в образце имеются области (кристаллические) с τ_c крист. $\ll 10^{-4}$ сек. и области (аморфные) с τ_c аморф. $\ll 10^{-4}$ сек., то его можно считать двухфазной системой. Получается кривая со сложной структурой и по отношению компонент можно определить степень кристалличности. Но возможны и другие случаи, схематически представленные на рис. 2.

На кривых *a*, *b*, *c*, *d* представлено изменение формы производной поглощения для последовательно возрастающей температуры: *a* — τ_c аморф. $> 10^{-4}$ сек. и τ_c крист. $> 10^{-4}$ (низкая температура), обе фазы дают широкую линию; *b* — τ_c аморф. $\approx 10^{-4}$ сек.; τ_c крист. $> 10^{-4}$ сек. в аморфной части началось движение групп или сегментов, появляется перегиб на кривой; *c* — τ_c крист. $\gg 10^{-4}$ сек. $\gg \tau_c$ аморф.; аморфная фаза дает узкую линию, а кристаллическая — широкую; *d* — τ_c крист. $< 10^{-4}$ сек.; τ_c аморф. $\ll 10^{-4}$ сек. (высокая температура); еще до начала плавления значительное движение в обеих фазах; одна узкая линия.

Очевидно, определение кристалличности методом ЯМР возможно лишь в случае *c*. Но условие τ_c крист. $\gg 10^{-4}$ сек. $\gg \tau_c$ аморф. может выполняться лишь при какой-то определенной температуре, а в некоторых полимерах, например, в натуральном каучуке⁴¹, не выполняется ни при какой температуре, и сложная линия совсем не наблюдается. Слихтер и Мак-Кол⁶² нашли, что для линейного полиэтилена метод ЯМР дает постоянное значение ε , совпадающее с данными других методов в интервале 240—300° К, а для разветвленного полиэтилена каучука значение ε быстро падает с увеличением температуры. Фушилло, Риан и Зауэр⁶³ сравнили процент кристалличности полиэтилена с отношением $\text{CH}_3/\text{CH}_2 \approx 0,2$ и $M_n \approx 25\,000$, определенный методом ЯМР и по плотности. Оба метода дают совпадающее значение ε лишь в узком интервале температур.

Затруднения, связанные с определением степени кристалличности методом ЯМР, обусловлены также самой природой кристаллического состояния высокополимеров: наличием областей промежуточной упорядоченности. Существование таких областей обнаруживается и при наблюдении ЯМР. Хиндмэн и Ориглио⁶⁴ сняли спектр ЯМР пучка вытянутых на колоду волокон полиэтилена, ориентированного под различными углами к полю (рис. 3). Кроме узкой и широкой линии имеется третья компонента, дающая средний максимум на рис. 3, *a*. После отжига третий максимум исчезает. Авторы, считают, что третья компонента соответствует областям аморфным, но ориентированным при вытяжке. Миллер⁶⁵ рядом методов, в том числе и при помощи ЯМР, показал, что при выливании расплава полипропилена в холодную воду получается препарат со свойствами, промежуточными между свойствами кристаллического и аморфного полимера. Автор называет его «некристаллическим полипропиленом» и считает, что в нем сохраняется спиральная структура цепей, но нет строгого поперечного порядка. Структуры, промежуточные между аморфными и кристаллическими, наблюдал также Слихтер⁶⁶ в образцах полиэтилена после холодной вытяжки. Анализ рентгенографических данных и температурной зависимости второго момента линии ЯМР показывает, что в таких образцах имеются области, в которых цепи упакованы в псевдогексагональной решетке, но сохраняется беспорядок, вызванный случайнym расположением зигзагообразных цепей вокруг осей. Такие структуры можно считать кристаллическими, но обладающими большими дефектами. ЯМР позволяет обнаружить также дефекты, образующиеся в кристаллической решетке полиэтилена при облучении⁶¹ и при термической обработке⁶⁷. Сравнительное изучение полипропилена и полибутена методом ЯМР и дилатометрическим методом в широком интервале температур⁶⁸ показывает, что в полибутене кристаллы менее со-

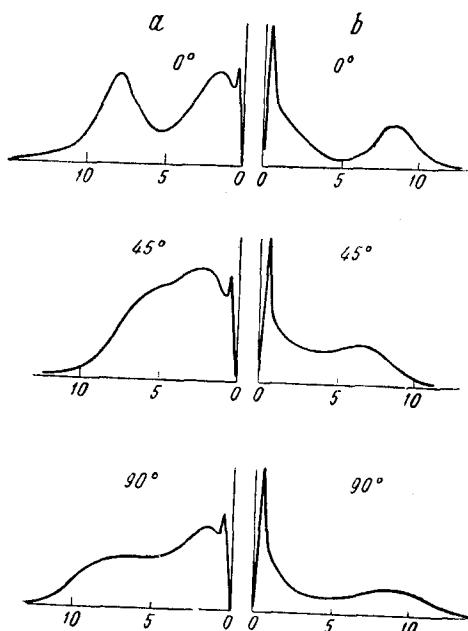


Рис. 3. Спектр ЯМР пучка волокон полиэтилена, ориентированного под различными углами к полю. *a* — после холода⁶⁴ной вытяжки, *b* — после отжига⁶⁴

вершены, чем в полипропилене. Таким образом, в ряде случаев нельзя характеризовать степень упорядоченности структуры одним числом — «процентом кристалличности». Китайгородский⁵ считает, что это понятие не имеет четкого физического смысла. По-видимому, отношение площади широкой компоненты к площади сигнала следует называть не «процентом кристалличности», а «показателем высокочастотной жесткости» полимера^{59, 69} N_c/N . Если этот показатель велик — полимер жесток и механически стеклообразен. Это справедливо независимо от того, чем обусловлена большая величина N_c/N — большой кристалличностью, поперечными сшивками, низкой температурой или, наконец, действием водородных связей и дипольных взаимодействий. Величина N_c/N показывает, в какой степени термическая активация движения цепей может преодолеть внутри- и межмолекулярные препятствия к движению.

Таким образом, измерение относительной величины двух компонент сложной структуры может дать ценные сведения о структуре полимера. Эти данные использовались, в частности, при изучении механизма действия облучения^{70, 71} и деструкции⁷² полимеров.

Разделение сложной линии на компоненты, соответствующие «аморфной» и «кристаллической» части в простейших случаях, если кривая имеет вид как на рис. 2, с, может быть сделано визуально

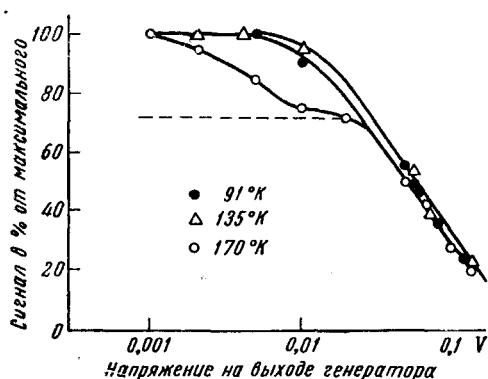


Рис. 4. Кривые насыщения резонанса фтора в политетрафторэтилене при разных температурах⁷⁷

без большой ошибки. Если на кривой производной нет ясно выраженного деления на узкую и широкую линию, применяют специальные приемы. В работе, выполненной под руководством М. Б. Неймана, Г. И. Лихтенштейна и Ю. С. Константинова, Урман⁷² использовал для разделения кривой ЯМР полипропилена на две компоненты метод линейных аноморфоз⁷³.

Другие авторы^{74, 75} при разделении на компоненты принимают, что широкая компонента при всех температурах сохраняет ту же форму, которую имеет линия при весьма низкой температуре (ниже -150°), когда все движения затруднены. Для полиэтилена⁷⁶ эта форма напоминает рассчитанную для двух протонов.

«Двухфазный» характер частично кристаллического полимера проявляется не только в форме линии, но и в наличии двух времен спин-решеточной релаксации T_1 , что может быть обнаружено методом спинового эха или по кривой насыщения сигнала. Так, например, для политетрафторэтилена^{76, 77} кривая зависимости относительной интенсивности сигнала от величины радиочастотного поля (рис. 4) при 170°K имеет ступенчатую форму. Сначала насыщается $\approx 28\%$ всех имеющихся в образце F¹⁹, а затем — остальные 72% . Для узкой линии (аморфная часть), для которой $T_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ сек., насыщение достигается при меньшей величине радиочастотного поля, чем для широкой линии с $T_2 = 0,9 \cdot 10^{-5}$ сек. Отношение площади узкой компоненты ко всей площади кривой ЯМР также близко к 30%, т. е. степень кристалличности равна $\approx 70\%$. С уменьшением температуры значение времен релаксации обеих фаз выравнивается и при 135°K получается обычная кривая насыщения.

2. Изучение стереорегулярности

Как отмечает Волькенштейн⁷⁸, одной из наиболее актуальных задач в настоящее время является изучение влияния стереохимического строения — стереорегулярности полимера на его свойства. При этом может быть использован метод ЯМР. Здесь мы остановимся лишь на работах по изучению стереоспецифичных полимеров в твердом состоянии; весьма интересные исследования по определению стереохимического строения макромолекул в растворах будут рассмотрены в разделе, посвященном ЯМР в растворах полимеров.

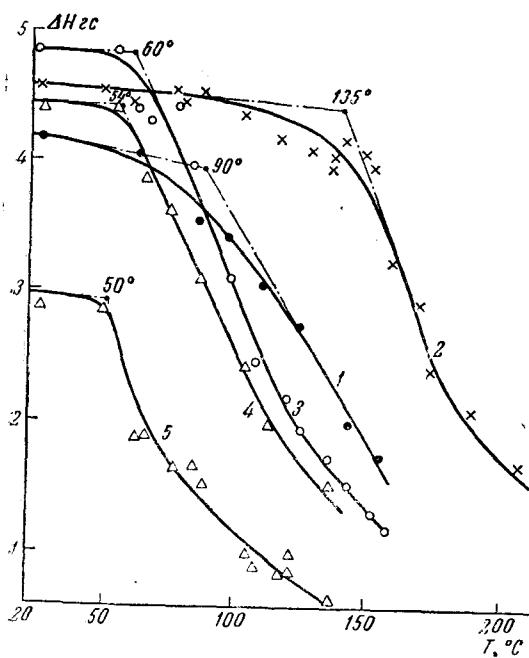


Рис. 5

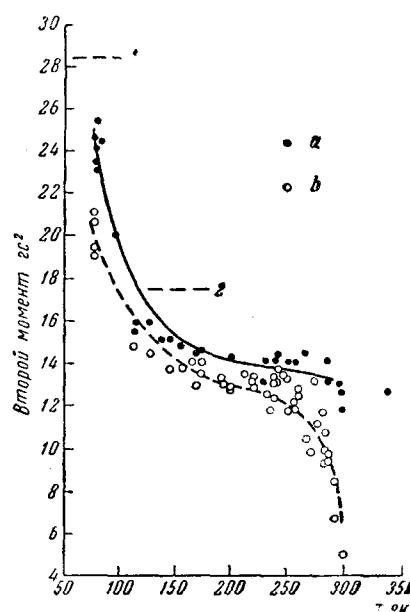


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость ширины линий от температуры для ряда полиметилметакрилатов.
1, 2 — атактические, 3, 4, 5 — изотактические⁷⁸

Рис. 6. Зависимость второго момента от температуры для полипропилена. *a* — изотактический, *b* — атактический полипропилен. 1 — теоретическое значение ΔH_2^2 для структуры с неподвижными CH_3 -группами; 2 — то же с врачающимися CH_3 -группами⁷⁹

Изучению стереорегулярных полиметилметакрилатов посвящена работа Бажанова, Волькенштейна, Кольцова и Хачатурова⁷⁸. Сняты линии поглощения ЯМР при температурах от комнатной до 200° для пяти образцов полиметилметакрилата, из которых два представляли собой технический плексиглас, полученный радикальной полимеризацией (атактический) и три образца — изотактических, полученных катализитической полимеризацией.

На Рис. 5 видно, что у изотактических полимеров сужение линий при нагревании выражено гораздо более резко и происходит при более низкой температуре, чем у атактических. Обнаруженная большая подвижность цепей изотактических образцов согласуется с более низкими значениями их температур стеклования. Авторы отмечают неожиданность полученного результата (роста подвижности при увеличении стереорегулярности), свидетельствующего о сложной связи между кинетическими и структурными характеристиками полимера.

Легче поддаются объяснению данные по влиянию стереоспецифичности на ЯМР для других полимеров. Детально изучен полипропилен. Слихтер и Мандель^{79, 80} показали, что уменьшение ширины линии узкой компоненты при нагревании у атактического полипропилена происходит при более низкой температуре, чем у изотактического вследствие того, что кристаллиты мешают молекулярному движению в аморфных областях. Широкая компонента линии остается постоянной, следовательно в кристаллических областях движение мало интенсивно.

При низких температурах переход величины второго момента у этих полимеров происходит в одном интервале температур (рис. 6). Очевидно, вращение CH_3 -групп не зависит от упорядоченности структуры.

Заэр и другие⁸¹ нашли, что падение ΔH_2^2 , соответствующее β -переходу (стеклованию в аморфных областях) в изотактическом полипропилене происходит на $\sim 30^\circ$ выше, чем в атактическом. ЯМР в изотактическом полипропилене и полибутилене изучали также Заэр, Вудворт и Фушилло⁸².

Слихтер⁸⁴ нашел, что у атактического полибутилена второй момент линии ЯМР меньше, чем у изотактического (рис. 7). У полистирола при

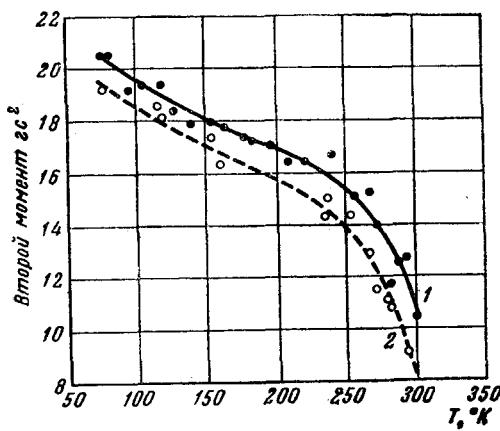


Рис. 7. Зависимость второго момента от температуры для полибутилена. 1 — изотактический полимер, 2 — атактический³⁴

низких температурах второй момент не зависит от стереорегулярности. С увеличением температуры падение ΔH_2^2 у атактического полимера больше, чем у изотактического, так как из-за менее плотной упаковки молекулярное движение в аморфном полимере сильнее, чем в кристаллическом. В работе Тюдэ⁸² рассмотрена теория ЯМР в стереоспецифических полимерах, получены уравнения для времен релаксации и приведены экспериментальные данные для полиэтилена и полипропилена.

3. Изучение строения цепи

Строение цепи (порядок присоединения звеньев и степень разветвленности) влияют на плотность упаковки и на подвижность молекулярных групп в полимере и, следовательно, должны проявляться в спектрах ЯМР твердых полимеров. Когда мономерное звено асимметрично, величина второго момента для цепи, в которой присоединение звеньев при полимеризации идет по типу «голова к голове», отличается от второго момента цепи «голова к хвосту». Сравнение экспериментально определенной величины ΔH_2^2 с теоретической дает возможность определить строение цепи.

Спектры ЯМР высокого разрешения полимеров в растворе также иногда позволяют однозначно определить порядок присоединения звеньев^{83, 84}, подробнее этот вопрос будет рассмотрен ниже.

В ряде работ по ЯМР в полиэтилене^{57, 66, 85, 86} отмечается, что в полимере с разветвленными цепями подвижность спинов больше и линия уже, чем в линейном полиэтилене (рис. 8).

Петерлин с сотрудниками^{87, 88} предприняли специальное исследование по изучению степени разветвленности и кристалличности полиэти-

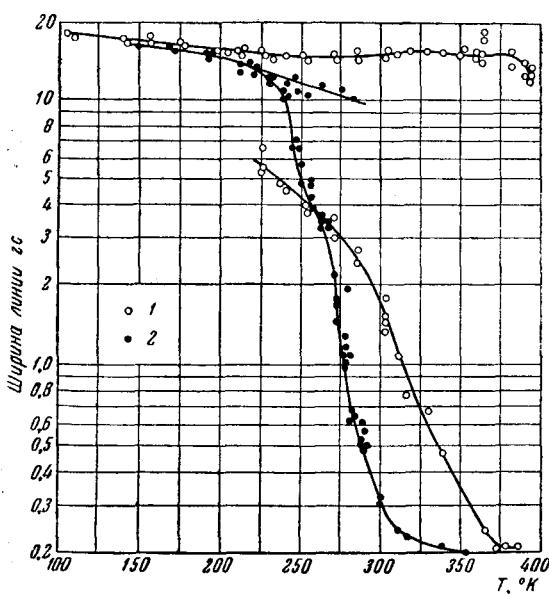


Рис. 8. Зависимость ширины линии от температуры для полиэтилена. 1 — линейный полимер, 2 — полиэтилен с разветвленными цепями⁸⁶

лена дилатометрическим методом и методом ЯМР. На рис. 9 видна большая разница в форме линий при комнатной температуре. То же наблюдается и при -170° . Остаточная интенсивность узкой компоненты при -170° пропорциональна отношению CH_3/CH_2 в полимере. По уменьшению ширины линий с температурой (рис. 10) рассчитана частота корреляций v_c . Для линейного полиэтилена получена прямая в координатах $\lg v_c - 1/T$, наклон

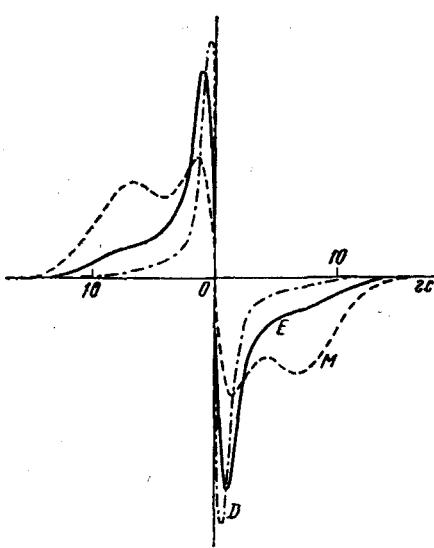


Рис. 9. Форма линий ЯМР трех образцов полиэтилена при 20° . M — линейный полиэтилен, E и D — разветвленные полиэтилены⁸⁸

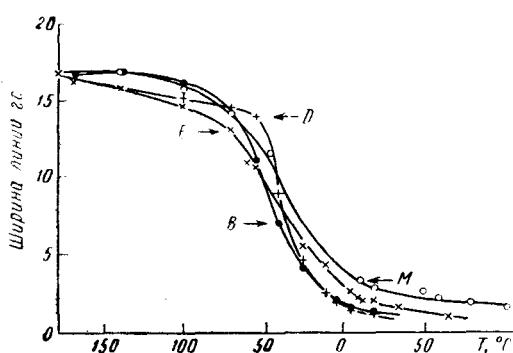


Рис. 10. Зависимость ширины линий от температуры для четырех образцов полиэтилена M — линейный полиэтилен, B, D, E — полимеры с разветвленной цепью⁸⁸

которой соответствует энергии активации $2,8 \text{ ккал/моль}$. Для разветвленного полиэтилена получаются две прямые, пересекающиеся при -63° : энергия активации $2,0$ и $5,8 \text{ ккал/моль}$.

4. Изучение ориентации

Изменение структуры при ориентации молекул полимера, например, при образовании волокон, сильно сказывается на сигнале ЯМР. Так, для полиэтилентерефталата и ряда других полиэфиров Уорд⁸⁹ наблюдал возрастание второго момента с ростом степени ориентации: по-видимому, в растянутых ориентированных пленках полимера молекулярное движение существенно ослабляется. Аналогичный эффект — увеличение ширины линий при холодной вытяжке, наблюдался и у линейного полиэтилена⁶⁶, в то время как для разветвленного полиэтилена высокого давления нет существенной разницы между сигналом ЯМР неориентированного и вытянутого образцов.

Большие возможности для изучения структуры волокон и пленок полимеров представляет измерение зависимости сигнала ЯМР от угла между осью ориентации и направлением магнитного поля. При этом следует различать два случая — наличие жесткой ориентированной структуры или же вращения межъядерных векторов вокруг оси. Когда образец состоит из мало взаимодействующих между собой пар ядер, причем соединяющие их межъядерные векторы перпендикулярны оси молекул, зависимость второго момента от угла θ между осью молекул и магнитным полем дается уравнением

$$\Delta H_2^2 = \frac{5}{4} (\Delta H_2^2)_{\text{изотр. жестк.}}$$

$$\left(\frac{27}{8} \sin^4 \theta - 3 \sin^2 \theta + 1 \right), \quad (1)$$

где $(\Delta H_2^2)_{\text{изотр. жестк.}}$ — второй момент жесткой структуры в отсутствие ориентации осей молекул.

Мак-Колл и Слихтер⁸⁶ измерили величину второго момента для полиэтиленовых волокон при комнатной температуре. Для линейного полиэтилена экспериментально найденная зависимость $\Delta H_2^2 - \theta$ близка к теоретической, если принять, что имеется некоторая степень подвижности — гармонические колебания всех цепей с угловой амплитудой 15° . Для волокон разветвленного полиэтилена расхождение между теоретической зависимостью $\Delta H_2^2 - \theta$ для жесткой структуры и экспериментом большее, чем для линейного.

Если в образце оси молекул ориентированы, а межъядерные векторы перпендикулярны оси молекул и вращаются вокруг них с частотой $\gg 10^4$ гц, изменение второго момента с углом ориентации описывается уравнением

$$\Delta H_2^2 = \frac{5}{4} (\Delta H_2^2)_{\text{изотр. жестк.}} - \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \quad (2)$$

На рис. 11 представлены результаты измерения ΔH_2^2 для политетрафторэтилена при комнатной температуре⁹⁰. Кривая проведена по уравнению (2), причем положение нуля и масштаб по оси ординат подобраны так, чтобы экспериментальные значения при $\theta=0$ и 90° совпадали с теоретическими. Остальные точки также хорошо легли на теоретическую кривую. В отличие от теории, второй момент

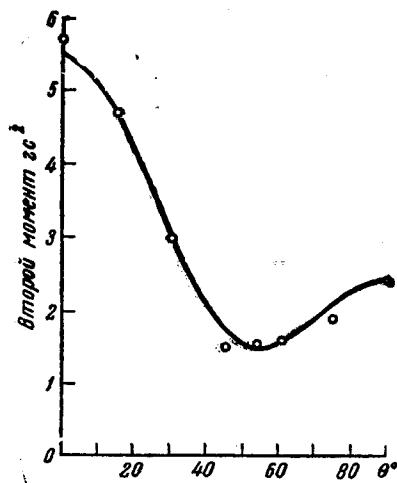


Рис. 11. Зависимость второго момента от угла θ между осью волокон политетрафторэтилена и магнитным полем⁹⁰.

локон разветвленного полиэтилена расходжение между теоретической зависимостью $\Delta H_2^2 - \theta$ для жесткой структуры и экспериментом больше, чем для линейного.

Если в образце оси молекул ориентированы, а межъядерные векторы перпендикулярны оси молекул и вращаются вокруг них с частотой $\gg 10^4$ гц, изменение второго момента с углом ориентации описывается уравнением

$$\Delta H_2^2 = \frac{5}{4} (\Delta H_2^2)_{\text{изотр. жестк.}} - \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \quad (2)$$

На рис. 11 представлены результаты измерения ΔH_2^2 для политетрафторэтилена при комнатной температуре⁹⁰. Кривая проведена по уравнению (2), причем положение нуля и масштаб по оси ординат подобраны так, чтобы экспериментальные значения при $\theta=0$ и 90° совпадали с теоретическими. Остальные точки также хорошо легли на теоретическую кривую. В отличие от теории, второй момент

при $\theta=54^\circ$ не равен нулю, что свидетельствует о неполной ориентации макромолекул в образце.

Иногда кривая ЯМР ориентированных полимеров может иметь сложную форму как в рассмотренном ранее (см. рис. 3) случае вытянутого на холду полиэтилена.

5. Изучение ЯМР в деформированном полимере

Объектом работ по изучению ЯМР в деформированном полимере был до настоящего времени лишь натуральный каучук. Измерения, проделанные при небольшом растяжении (удлинение 70%) не обнару-

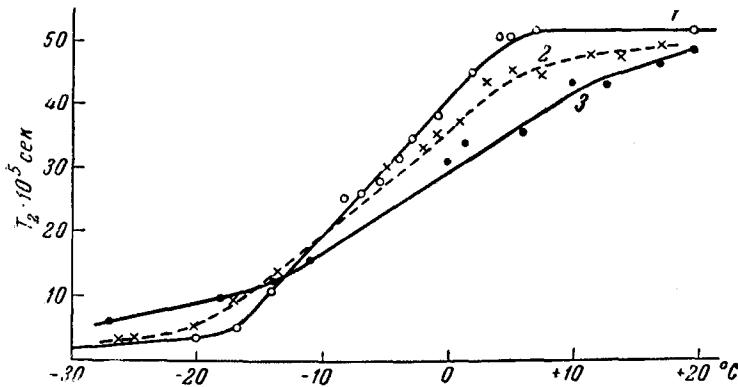


Рис. 12. Зависимость времени поперечной релаксации T_2 от температуры для каучука при различной степени растяжения⁹¹. 1 — 10%; 2 — 170%; 3 — 300%

жили существенного изменения в спектре ЯМР вулканизированного натурального каучука⁴¹. Однако, как показали Коэн-Гардия и Габиляр⁹¹, при сильном растяжении температурная зависимость T_2 для натурального каучука зависит от степени удлинения (рис. 12). При низких температурах (от -20 до -30°) T_2 больше у растянутых образцов, а при высоких (от $+10$ до $+20^\circ$) T_2 выше при меньшей степени растяжения. В интервале значений удлинения 70—300% и температуры от -10 до $+10^\circ$ наклон прямых $\Delta T_2 / \Delta T$ линейно уменьшается при растяжении. Авторы не дают теоретического объяснения обнаруженного эффекта. Лёше²⁷ предполагает, что эффект связан с уменьшением молекулярных расстояний в каучуке; Ошима и Кусумото⁹² наблюдали ЯМР в резине из натурального каучука при большом растяжении (500%) в широком интервале температур (рис. 13). При температуре от комнатной до -15° растяжение не влияет на ширину линии δH . При дальнейшем снижении температуры увеличение δH происходит у нерастянутого образца при $-38, -52^\circ$, а у растянутого — при $-30, -45^\circ$, по-видимому, ориентация молекул мешает движению сегментов. При низкой температуре второй

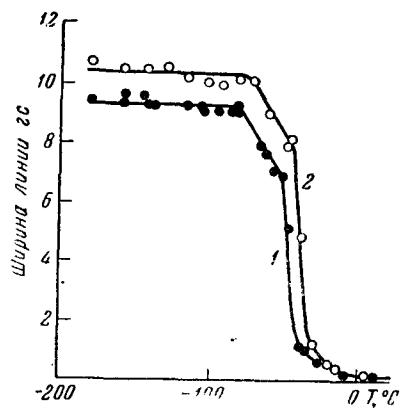


Рис. 13. Зависимость ширины линии от температуры для каучука. 1 — не растянутый, 2 — растянутый на 500% образец⁹²

момент у растянутого образца $20,3 \text{ гс}^2$, а у нерастянутого $18,5 \text{ гс}^2$. Слихтер³⁰ и Поулс²⁸ считают, что увеличение второго момента при растяжении обусловлено более плотной упаковкой, приводящей к уменьшению расстояний между протонами. Волькенштейн⁶ отмечает, что такое заключение вряд ли справедливо, так как плотность каучука практически не меняется при растяжении.

Вероятно, более детальные сведения можно было бы получить, изучая ЯМР в деформированных образцах при разной ориентации оси деформации в магнитном поле.

Влияние растяжения на ЯМР в каучуке рассматривается в работе Тюдзё⁹³.

6. Изучение влияния наполнителей

Введение в высокополимеры наполнителей, например, введение сажи в каучук, является обычным технологическим приемом, широко применяемым для придания желательных свойств изделиям. Поэтому уже в первой работе по ЯМР в полимерах⁹⁴ (1947 г.) наряду с натуральным каучуком и вулканизатами из него, изучались также наполненные сажей резины из натурального и синтетического каучука. Обнаружено небольшое увеличение ширины линий при наполнении. Расширение линии синтетического каучука GR-S (сополимера бутадиена со стиролом 70 : 30) при введении сажи наблюдали также Холройд и другие^{49, 95}. При комнатной температуре для невулканизированного GR-S $\delta H \leq 0,19 \text{ гс}$ (неоднородность поля соответствовала ширине $0,19 \text{ гс}$). Для вулканизированного полимера $\delta H = 0,27 \text{ гс}$; введение 30 и 50% сажи увеличивало ширину линии, соответственно до 0,57 и 0,67 гс. Небольшое увеличение ширины линий при введении сажи в натуральный каучук и в ряд синтетических каучуков отмечают также Мровка и Гут⁹⁶. Детально изучено влияние наполнения на ЯМР в работе Хоннолда и других⁹⁷. В опытах с натуральным каучуком, с GR-S и хайкаром OS-10 (сополимером бутадиена со стиролом 50 : 50) не обнаружено существенного расширения линий при введении до 50% сажи, наблюдалось лишь некоторое уменьшение интенсивности сигнала. Для бутилкаучука с различными типами сажи уширение линии лишь немного превышает ошибки измерения. Авторы делают вывод о том, что между молекулами каучука и частицами сажи образуются лишь очень слабые физические связи. Слихтер³⁰ считает такое заключение недостаточно обоснованным и предполагает, что уменьшение интенсивности сигнала обусловлено лишь уменьшением числа протонов в единице объема образца. Лёшэ²⁷ высказывает предположение, что изучение ЯМР в области более низких температур, соответствующих началу вращения CH_3 групп, позволит детальнее выяснить влияние наполнителя.

III. ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ЯМР

Свойства твердых полимеров, находящихся в стеклообразном и, особенно, в высокоэластичном состоянии, решающим образом зависят от характера молекулярных движений отдельных групп и сегментов цепей. Метод ЯМР является весьма подходящим для изучения молекулярных движений: при помощи этого метода было дано одно из первых прямых доказательств вращения вокруг связей в цепях полимеров⁹⁵.

Применение ЯМР для изучения молекулярных движений основано на том, что они вызывают сужение линии вследствие усреднения локальных магнитных полей. Снимая ряд спектров ЯМР образца в широком интервале температур, можно проследить, как проходит «оттаивание»

различных молекулярных движений. Поулс⁹⁸ отмечает, что при помощи измерения ЯМР принципиально можно определить как природу подвижной группы в полимере, так и характер и скорость движения.

1. Изменение ширины линий с температурой

Для ряда полимеров сужение линий при нагревании (или расширение при охлаждении) идет по ступенчатой кривой, причем каждое изменение δH соответствует определенному изменению в характере молекулярного движения в полимерах. Так, например, Турн^{36, 99} измерил ширину линий полиизобутилена с молекулярным весом $1,75 \cdot 10^6$ и полиметилметакрилата.

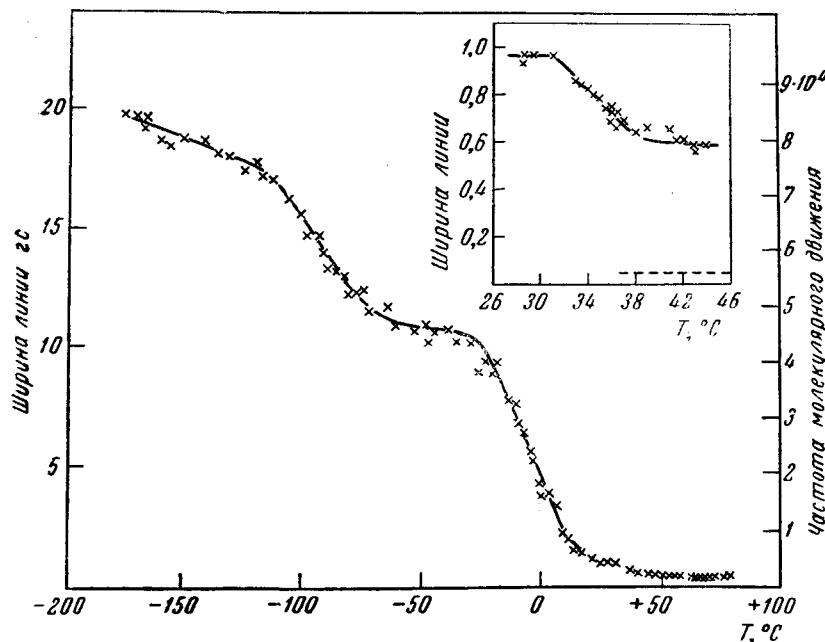


Рис. 14. Зависимость ширины линии ЯМР от температуры для полиизобутилена⁹⁹

В полиизобутилене (рис. 14) обнаружено три перехода в ширине линий: при $\approx -100^\circ$, в интервале от -30 до $+10^\circ$ и при 30 — 40° . Сопоставляя данные ЯМР с результатами, полученными другими методами, автор делает вывод о том, что первый переход связан с вращением CH_3 -групп вокруг их оси симметрии C_3 , второй — с началом движений главной цепи. Переход при 30 — 40° наблюдается лишь для образцов с большим молекулярным весом и, по-видимому, обусловлен движениями больших отрезков цепи.

В полиметилметакрилате наблюдается четыре перехода, отмеченные на рис. 15 вертикальными пунктирными линиями. Эти же переходы обнаружены и динамическим механическим методом; переход при $+75^\circ$ связан с наличием в изучавшемся автором образце 0,2% влаги, остальные изменения в ширине линий вызваны началом движения CH_3 -групп, отдельных звеньев и больших участков цепей.

Переходы, вызывающие изменение ширины линий, большей частью интерпретируются как освобождение вращательных движений отдельных групп или сегментов цепи полимера. Но если наблюдается умень-

шение δH до очень малого значения (например до 0,019 эс при 200°К и выше в полидиметилсилоксане¹⁰⁰), то приходится допустить появление поступательных движений в кристаллитах. Такой парадоксальный вывод подтверждается и другими методами.

Следует, однако, иметь в виду, что для некоторых полимеров изменение молекулярного движения, обнаруживаемое по изменению ряда свойств, не сказывается на ширине линии ЯМР. Так, например¹⁰¹, для

полиэтилена высокой плотности значительное уменьшение ширины линии $\delta H_{\text{м.н.}}$ происходит лишь в области ~200°К. Кривая изменения второго момента с температурой (рис. 16) обнаруживает два перехода: при 200—250°К, обусловленный началом кооперативных движений в небольшой части сегментов цепи в аморфных областях полимера, и при ~350°К, связанный с разупорядочиванием и плавлением кристаллических областей.

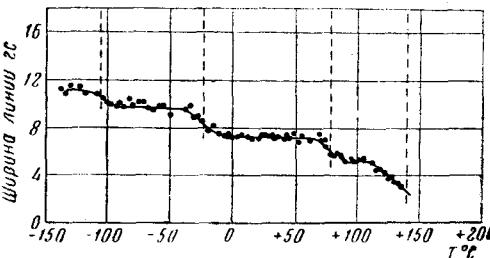


Рис. 15. Зависимость ширины от температуры для полиметилметакрилата, содержащего 0,2% воды⁹⁹

В данном случае второй переход не сказывается на величине ширины линии между точками максимального наклона $\delta H_{\text{м.н.}}$ потому, что максимум кривой производной определяется, в основном, величиной узкой компоненты сложной кривой ЯМР, а плавление в кристаллических областях сказывается на широкой компоненте.

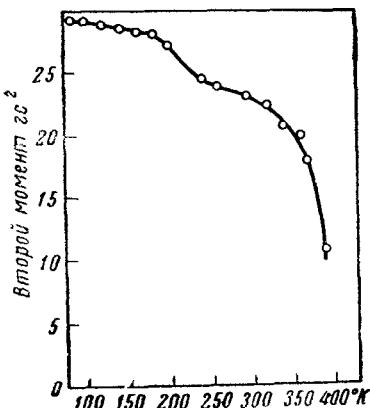


Рис. 16. Зависимость второго момента от температуры для полиэтилена высокой плотности¹⁰¹

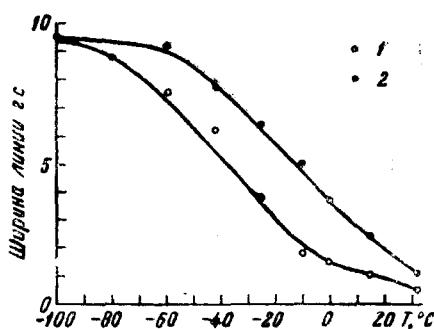


Рис. 17. Зависимость ширины линий от температуры для полизобутилена. 1 — при атмосферном давлении, 2 — при давлении 1060 атм.¹⁰⁴

Если линия имеет не простую форму, то ход зависимости ширины линии от температуры может заметно различаться, смотря по тому, как определяется ширина линии. Так, для политрифторметилхлорэтилена¹⁰² кривые зависимости ширины на половине высоты $\delta H_{1/2}$ и ширины между точками максимального наклона $\delta H_{\text{м.н.}}$ от температуры имеют разный наклон и дают разные значения энергии активации молекулярного движения и температуры перехода.

При температуре, значительно превышающей температуру стеклования полимера, ширина линии, как для жидкости, пропорциональна вязкости и обратно пропорциональна абсолютной температуре. Поэтому график в координатах $\delta H/T - 1/T$ дает прямую, наклон которой определяется величиной энергии активации вязкости E . Этим способом Коллинс¹⁰³ нашел для линейного полиэтилена при температуре до 134° $E = 8,2 \text{ ккал/моль}$. Для полиэтилена высокого давления график $\delta H/T - 1/T$ искривлен, что объясняется влиянием разветвлений в цепи и изменением состава аморфной фазы при охлаждении. Кажущаяся энергия активации при высокой температуре равна 11,8 ккал/моль, что удовлетворительно совпадает с величиной $E = 12,8 \text{ ккал/моль}$, рассчитанной по вязкости расплава полимера выше температуры плавления.

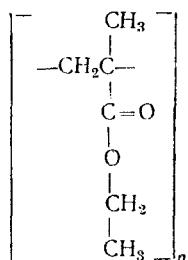
Некоторые данные при изучении молекулярного движения в полимерах методом ЯМР могут дать измерения температурной зависимости ширины линий при разном давлении. Нолле и Биллинг¹⁰⁴ показали (рис. 17), что увеличение давления от 1 до 1000 атм. приводит к возрастанию ширины линий, что свидетельствует об уменьшении интенсивности молекулярного движения. Автор объясняет наблюдаемый эффект уменьшением свободного объема в полимере*.

2. Изменение второго момента линий с температурой

Второй момент является наиболее важной характеристикой линии ЯМР в полимере, так как величину второго момента можно рассчитать для жесткой структуры и для случая движения отдельных молекулярных групп и сравнить экспериментальные результаты с теоретическим значением.

Второй момент линии ЯМР полимера удобно рассматривать как сумму двух величин: внутримолекулярной составляющей, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием ядер в молекуле, и межмолекулярной составляющей, связанной с взаимодействием ядер, находящихся в разных молекулах. Так как в уравнение Ван-Флека для расчета ΔH_2^2 расстояние между ядрами входит в степени — 6, величина второго момента определяется, в основном, взаимодействием соседних атомов. Поэтому межмолекулярная составляющая обычно значительно меньше внутримолекулярной.

Ориентировочное значение внутримолекулярной составляющей второго момента для полимерной цепи можно получить суммированием величин ΔH_2^2 для отдельных групп. Эти величины, полученные подстановкой в формулу Ван-Флека соответствующих моментов и межатомных расстояний, приведены в табл. 1.



Так, например, в мономерном звене полиэтилметакрилата имеется 10 атомов Н, из которых 4 — в метиленовых и 6 — в метильных группах.

$$\begin{aligned} \Delta H_2^2 &= \frac{4}{10} \Delta H_{2(\text{CH}_2)}^2 + \frac{6}{10} \Delta H_{2(\text{CH}_3)}^2 = \\ &= \frac{4}{10} \cdot 11,2 + \frac{6}{10} \cdot 22,5 = \\ &= 4,5 + 13,5 = 18,0 \text{ гс}^2 \end{aligned}$$

* Прямое доказательство уменьшения интенсивности молекулярного движения в полимере с ростом давления дал Игонин с сотрудниками¹⁰⁵.

ТАБЛИЦА 1

Второй момент ЯМР молекулярных групп

Группа	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CF}_2-$	$-\text{CF}_3$
$\Delta H_2^2 \text{ гс}^2$	11,2	22,5	2,1	4,2

Экспериментально измеренные значения ΔH_2^2 полиэтилметакрилата при низких температурах равны 21,5—22,0 $g\text{c}^2$ (см. табл. 3). Разница обусловлена межмолекулярной составляющей. В некоторых случаях, например, для полиэтилена, такой расчет не пригоден даже для грубой оценки.

Более точный расчет ΔH_2^2 для полимерной цепи можно сделать, если известна ее конфигурация. Проще всего рассчитывается второй момент для плоской цепи. Но, как известно из данных рентгеноструктурного анализа, обычно цепи в кристаллах полимеров имеют спиральную конфигурацию, для расчета ΔH_2^2 в этом случае необходимо знать координаты всех атомов. Теоретическое значение второго момента для спиральной структуры рассчитано для полизобутилена¹⁰⁶, полипропилена^{59, 79}, политетрафторэтилена¹⁰⁷.

В аморфных областях полимера цепь может иметь разное пространственное расположение в зависимости от величины угла между соседними парами звеньев. Конформацию цепи можно характеризовать величиной локального параметра регулярности ξ — доли связей со склоненной (*гон*) конформацией. Мияке^{108, 109} рассчитал вторые моменты ряда аморфных винильных полимеров для случая, когда доля связей со склоненной (*гон*) конформацией равна ξ и с заторможенной (*транс*) конформацией ($1-\xi$). При расчете приняты величины межатомных расстояний C—H 1,09 Å; C—C 1,54 Å; C—F 1,33 Å; C—C 1,74 Å и магнитных моментов ядер $\mu_{\text{H}} = 2,793 \mu_{\text{я}}$; $\mu_{\text{F}} = 2,627 \mu_{\text{я}}$; $\mu_{\text{Cl}} = 0,7893 \mu_{\text{я}}$; ядерный магне-

ТАБЛИЦА 2

Второй момент аморфных винильных полимеров^{108, 109}

Полимер	Стерео-регулярность	Резонанс ядра	Коэффициенты в формуле $\Delta H_2^2 = a + b\xi + c\xi^2 + (d + e\xi + f\xi^2) g\text{c}^2$					
			a	b	c	d	e	f
Полиэтилен —CH ₂ —CH ₂ —		H ¹	18,82	-2,08	0,72	—	—	—
Политетрафторэтилен —CF ₂ —CH ₂ —		F ¹⁹	7,86	-1,46	0,63	—	—	—
Поливинилхлорид —CH ₂ —CHCl—	изотактич.	H ¹	13,47	-2,89	1,34	0,06	0,01	-0,02
	синдиотактич.	H ¹	12,81	-0,90	-0,16	0,08	-0,05	0,03
Политрифторметилхлорэтилен —CF ₂ —CFCl—	изотактич.	F ¹⁹	6,08	-2,88	1,29	0,04	0,03	-0,03
	синдиотактич.	F ¹⁹	5,40	-0,84	-0,23	0,07	-0,05	0,03
Поливинилфторид —CH ₂ —CHF—	изотактич.	H ¹	13,47	-2,89	1,34	1,24	0,32	-0,26
	синдиотактич.	H ¹	12,81	-0,90	-0,16	1,51	-0,50	0,36
	изотактич.	F ¹⁹	4,18	1,08	-0,88	2,50	-4,39	2,60
	синдиотактич.	F ¹⁹	5,10	-1,68	1,19	0,47	1,70	-1,97
Политрифторметилхлорэтилен —CF ₂ —CHF—	изотактич.	H ¹	3,70	0,96	-0,79	2,83	-4,97	2,94
	синдиотактич.	H ¹	4,52	-1,50	1,06	0,53	1,93	-2,25
	изотактич.	F ¹⁹	6,08	-2,88	1,29	1,40	0,35	-0,29
	синдиотактич.	F ¹⁹	5,40	-0,84	-0,23	1,71	-0,57	0,40
Поливинилиденфторид —CH ₂ —CF ₂ —		H ¹	14,93	-3,41	0,98	1,11	0,32	—
		F ¹⁹	5,99	-2,69	0,56	1,25	0,37	—

тон $\mu_a = 5.05 \cdot 10^{-24}$ эрг/гс. Вторые моменты выражаются формулой:

$$\Delta H_2^2 = a + b\xi + c\xi^2 + (d + e\xi + f\xi^2) \text{гс}^2 \quad (3)$$

значения коэффициентов a, b, c, d, e, f приведены в табл. 2.

Для вытянутых полиамидных цепей общей формулы $[\text{NH}(\text{CH}_2)_m \text{NHCO}(\text{CH}_2)_n \text{CO}]_p$ внутримолекулярная составляющая второго момента, как показал Слихтер¹¹⁰, может быть рассчитана по формуле

$$\Delta H_2^2 = [18.5 - 22.7/(m+n+1)] \text{гс}^2 \quad (4)$$

При $m, n \geq 5$ ошибка при определении ΔH_2^2 по (4) не превышает 1%; если длина парафиновых сегментов, разделяющих амидные группы, меньше пяти атомов С, то формула (4) не соблюдается.

Вычисление величины межмолекулярной составляющей второго момента для жесткой структуры может быть сделано непосредственно по формуле Ван-Флека в тех случаях, когда известно взаимное расположение цепей в полимере.

Так, например, Бейтман и другие¹¹¹ рентгенографическим методом определили параметры орторомбической элементарной ячейки полиэтилентерефталата и других гликоль-терефталатных полимеров и рассчитали обе составляющие второго момента. Такой же расчет проделал Слихтер¹¹⁰ для четных-четных полиамидов (m и n —четные), для которых имеются рентгенографические данные по структурам, и нашел, что межмолекулярная составляющая равна 9.7 гс^2 . Для аморфных полимеров величину среднего расстояния между цепями можно оценить по диффузному гало на рентгенограмме — этот прием использовал, например, Слихтер⁹⁰ при изучении фторпропицвенных полиэтилена.

Теория ЯМР в твердых телах (см. 7, 9) позволяет также рассчитать значения ΔH_2^2 для разных типов движения в молекулах полимера.

Для полiamидов, для случая вращения протонов вокруг цепей, внутримолекулярная составляющая второго момента межмоле-

$$\Delta H_2^2 = [5.9 - 4.7/(m+n+1)] \text{гс}^2, \quad (5)$$

кулярная составляющая равна 3 гс^2 . Для вращательных гармонических колебаний с амплитудой 15°

$$\Delta H_2^2 = [17.0 - 21.2/(m+n+1)] \text{гс}^2 \quad (6)$$

и с амплитудой 30°

$$\Delta H_2^2 = [12.3 - 15.4/(m+n+1)] \text{гс}^2 \quad (7)$$

На рис. 18 показана зависимость внутримолекулярной составляющей второго момента полiamидов для жесткой цепи, для колебаний и

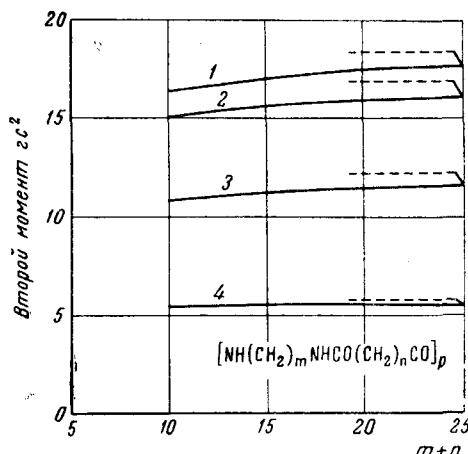


Рис. 18. Зависимость внутримолекулярной составляющей второго момента от числа метиленовых групп для ряда полiamидов. 1 — жесткая структура, 2 — колебания с амплитудой 15° , 3 — то же 30° , 4 — свободное вращение¹¹⁰, пунктир для $(m+n \rightarrow \infty)$

для свободного вращения от числа CH_2 -групп на мономерное звено. На рис. 19 приведены экспериментально найденные значения ΔH_2^2 для нейлона 6—10 (полигексаметиленсебацинамида) и рассчитанные значения второго момента. Видно, что вращение цепей наступает при $\sim 360^\circ\text{K}$, т. е. на $\sim 100^\circ$ ниже температуры плавления полимера.

Примеры изменения ΔH_2^2 с температурой приведены также для полибутена (рис. 7) и полиэтилена (рис. 16).

На рис. 6 измеренные величины ΔH_2^2 для изотактического и атактического полипропилена сопоставлены с теоретическими значениями второго момента для структуры с неподвижными и вращающимися метильными группами.

В случаях, когда линия ЯМР имеет сложную структуру, можно рассчитать второй момент отдельно для узкой и для широкой компоненты и сравнить эти значения с теоретическими. На рис. 20 показаны результаты такого расчета для линейного и разветвленного полиэтилена⁸⁶.

Рис. 19. Второй момент нейлона 6—10. 1 — теоретическое значение для жесткой решетки, 2 — теоретическое значение для вращающихся цепей, 3 — экспериментальные величины второго момента при разных температурах¹¹⁰

Если в мономерном звене имеется несколько молекулярных групп, то можно рассчитать величину ΔH_2 для жесткой молекулы и для вращающихся групп.

Так, Поулс¹¹² показал, что в интервале 200—340°К экспериментальное значение ΔH_2^2 полиметилметакрилата совпадает с теоретическим значением для вращения CH_3 -групп, соединенных с главной цепью; при более высокой температуре начинают вращаться также и метильные группы, связанные через атом кислорода. Аналогичные расчеты проделаны Синнотом для полиэтилметакрилата¹¹³.

Теория изменения второго момента полимеров с температурой развита в работах Мияке с сотрудниками^{114—117}.

В табл. 3 приведены некоторые рассчитанные и экспериментально измеренные величины второго момента для ряда полимеров.

Сравнение данных, полученных разными авторами, затрудняется тем, что изучавшиеся полимеры имели разный молекулярный вес и струк-

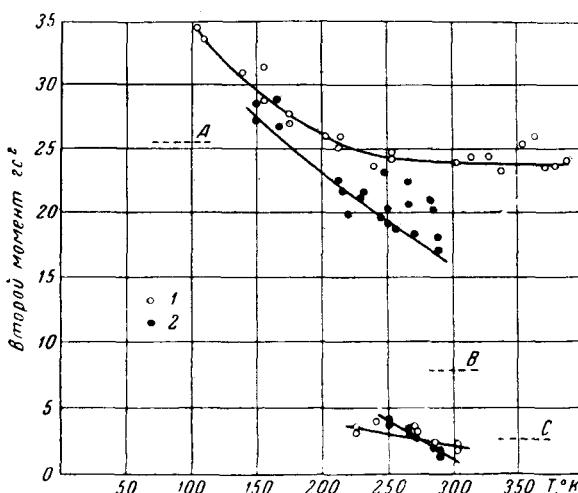
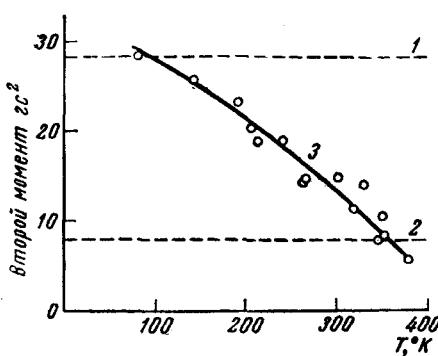


Рис. 20. Второй момент ЯМР полиэтилена. 1 — линейный полиэтилен, 2 — полимер с разветвленными цепями. А, В, С — рассчитанные значения второго момента: А — для жесткой структуры, В — для синхронного вращения соседних CH_2 -групп, С — для несинхронного вращения⁸⁶

ТАБЛИЦА 3
Второй момент линий ЯМР полимеров

Полимер	условия расчета	Рассчитанный ΔH_2^2 , гс^2				Измеренный ΔH_2^2 , гс^2	Ссылки на литературу
		внутримолекулярная состав- ляющая	межмоле- кулярная состав- ляющая	суммар- ный втор- ой мо- мент	температура, $^{\circ}\text{К}$		
1	2	3	4	5	6	7	8
Натуральный каучук, вулканизованный	жесткая структура вращение CH_3 -группы			18,5 41,8	77 225	18,4 13,0	41
Натуральный каучук, вулканизованный То же, растянутый, удлинение 500%					77—190 77—190	18,3 20,3	92
Натуральный каучук					90	18	118
Натуральный каучук					82	18,4	119
Полизобутилен (ви- станекс)					91	37	119
Полизобутилен	жесткая структура (плоская) спиральная структ.	20	4 33—40	24	77	41	106
Полихлоропрен (нео- прен W)					82	22,0	119
Полистирол (степень полимеризации 4200)	жесткая структура	7,7			комн.	11,9	120
Полистирол	жесткая структура	6,8			комн.	12,5	121
Поливиниловый спирт (мол. вес $3,4 \cdot 10^4$)	жесткая структура протоны CH -групп: сициотактиче- ская структура изотактическая протон OH -группы		7—8 9,6 8,2 2,0	19—20	293	20,4	122
Поливинилацетат (степень полимери- зации 2000)	жесткая структура	7,85			комн.	11,0	120
Поливинилхлорид	жесткая структура	11,5			комн.	14,5	121
Поливинилхлорид	жесткая структура (плоская)	12,7			комн.	14,4	120
Поливинилхлорид	жесткая плоская структурата изотактическая сициотактическая	12,7 12,1			243	14,6	123
Полиметилакрилат (атактический)	жесткая структура вращ. CH_3 -группы вращ. мономерного звена	18,8 9,8 2,5	4 3 2	22,8 12,8 4,5	77	11,5	113

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Полимер	условия расчета	Рассчитанный ΔH_2^2 , эс ²				Измеренный ΔH_2^2 , эс ²	температура, °К	ΔH_2^2	ссылки на литературу
		внутрили- нейная состав- ляющая	межмоле- кулярная состав- ляющая	суммар- ный вто- рой мо- мент	темпера- турный мо- мент				
1	2	3	4	5	6	7	8		
Полиметилметакрилат	жесткая структура вращение одной CH_3 -группы вращение обеих CH_3 -групп	19,7 13,5 7	5 3,5 2	24,7 16,9 9	77 198 403	24,1 15,7 8,0		112	
Полиметилметакрилат	вращение CH_3 -группы	7,8				комн.	8,5	121	
Полиметилметакрилат	вращение двух CH_3 -групп	6,9				комн.	9,0	120	
Полиметилметакрилат	жесткая структура			26	77	21		124	
Полиметилметакрилат (изотактический мол. вес $3 \cdot 10^6$)						323 393	7,8 1,9		78
Полиметилметакрилат (атактический)	жестк. структура вращение одной CH_3 -группы вращение обеих CH_3 -групп вращение мономер- ного звена	22,9 16,1 9,4 2,4	5 4 3 2	27,9 20,1 12,4 4,4	77	18,6		113	
Полиэтилметакрилат	жестк. структура	18,0	4,0	22,0	93	22		28	
Полиэтилметакрилат (атактический)	жесткая структура вращение этильной группы вращение метиль- ной и этильной групп вращение мономер- ного звена	21,5 13,6 8,2 2,0	5 4 3 2	26,5 17,6 11,2 4,0	77	21,5		113	
Полибутилметакрилат	жесткая структура			2,3	77	23		124	
Полиизобутилметакри- лат	То же			24	77	20		124	
Полициклогексилмета- крилат	» »			25	80	23,5		124	
Полиметил- α - хлоракрилат	» »	18	2	20	80	17		112	
Полиметил- α - хлоракрилат	» » вращение CH_3 -группы			24 10,5	77	11		124	
Найлон 6—6	жесткая растяну- тая цепь вращение Н вокруг осей цепей	16,8 5,5	9,7 3	26,5 8,5	77 298	26 18		110	

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Полимер	условия расчета	Рассчитанный ΔH_2^2 , erg^2				Измеренный ΔH_2^2 , erg^2	ссылки на литературу
		внутримо- лекуляр- ная состав- ляющая	межмоле- кулярная состав- ляющая	суммар- ный вто- рой мо- мент	температура, $^\circ\text{K}$		
1	2	3	4	5	6	7	8
Найлон 5—7	жесткая цепь вращение Н	16,8 5,5	3	8,5	77 298	26 16	110
Найлон 7—9	жесткая цепь вращение Н	17,2 5,6	3	8,6	77 298	26 13	110
Найлон 8—8	жесткая цепь вращение Н	17,2 5,6	9,7 3	26,9 8,6	77 298	27 14	110
Найлон 6—10	жесткая цепь вращение Н	17,2 5,6	9,7 3	26,9 8,6	77 298	28 15	110
Найлон 10—40	жесткая цепь вращение Н	17,4 5,7	9,7 3	27,1 8,7	77 298	28 15	110
Найлон 10—18	жесткая цепь вращение Н	17,7 5,7	9,7 3	27,4 8,7	77 298	28 15	110
Полиэтилентерефталат (аморфный образец)	жесткая структура	8,1	2,0	10,1	90	15,1	125
Полиэтилентерефталат	жесткая плоская структура, орто- ромбич. решетка	8,2	1,9	10,1	90	13,0	111
Полиэтилендайтероте- рефталат	жесткая структура			15,3	90	18,2	125
Политетраметиленте- рефталат					90	19,3	111
Полипентаметиленте- рефталат					90	22,3	111
Полигексаметиленте- рефталат	жесткая плоская структура, орто- ромбич. решетка	14,4	1,8	16,2	90	23,1	111
Полигексаметиленте- рефталат					90	21,5	111
Полидекаметиленте- рефталат	жесткая плоская структура, орто- ромбич. решетка	16,5	1,4	17,9	90	22,5	111
Полиэтилен	жесткая структура	19	8	27	87	28	126
Полиэтилен	То же	17,8	7,7	25,5	84	26,3	123
Полиэтилен высокого давления разветвлен- ной структуры $M_n = 25000$	жесткая структура	18,7	8,3	27	77	27,2	69

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Полимер	условия расчета	Рассчитанный ΔH_2^2 , эс ²				Измеренный ΔH_2^2 , эс ²	ссылки на литературу
		внутримо- лекуляр- ная состав- ляющая	межмоле- кулярная состав- ляющая	суммар- ный вто- рой мо- мент	темпер- атура, $^{\circ}$ К		
1	2	3	4	5	6	7	8
Полиэтилен высокого давления, 70% кристалличности	жестк. структура синхронное вращение CH_2 -групп несинхронное вращение CH_2 -групп	18,7	5,3	24,0 8,5 2,7	150	28	86
Полиэтилен катионной полимеризации, 90% кристалличности	жестк. структура синхронное вращение CH_2 -групп несинхронное вращение CH_2 -групп	18,7	7,6	26,3 8,5 2,7	100	34	86
Полипропилен изотактический	жесткая спиральная структура	23,5	5	28,5	77	23—25	79
Полипропилен	жесткая спиральная структура	26,6					58
Поли-1-бутен					77	20	60
Поливинилфторид ЯМР — H^1 ЯМР — F^{19}	жесткая структура вращение цепей жесткая структура вращение цепей	14,3 4,8 5,8 1,9	3,3 1,1 3,8 0,9	17,6 5,9 9,6 2,8	77 310 77 340	18,8 10 11,0 3	90
Поливинилиденфторид ЯМР H ЯМР F^{19}	жесткая структура	15,7 7,1	2,6 3,1	18,3 10,2	77 77	18,9 10,5	90
Политрифторметилен ЯМР H ЯМР F^{19}	жесткая структура				77	12,2 9,8	90
Политрифторметилен ЯМР F^{19}	жесткая плоская структура изотактическая синдиотактическая	7,4 6,4	0,6 0,5	8,0 6,9	101	7,7	123, 126
Политетрафторметилен	жестк. спиральная структура	8,4	2,5	10,9	77	11,5	107
Политетрафторметилен ЯМР F^{19}	жесткая плоская структура	9,2	2,4	11,6	100	11,7	123
Политетрафторметилен ЯМР F^{19}	жесткая структура вращение цепей	7,5 2,2	2,5 0,6	10,0 2,8	77 400	10,9 2	90
Политетрафторметилен, 90% кристалличн.	жесткая структура			11,4	200	13	50
Силиконовый каучук					77	10,0	127
Силиконовая жидкость (Fluid 200 Dow Corp)	вращение CH_3 -групп	5,4	2—3		77	7,8	128
Силиконовая смола (Cure 400 Dow Corp)	вращение CH_3 -групп	5,4	2—3		77	8,4	128
Силиконовый каучук (Silastic 80 Dow Corp)	вращение CH_3 -групп	5,4	2—3		77	8,4	128
Полидиметилсиликсан $M = 7,5 \cdot 10^4$	вращение CH_3 -групп	5,4	1,6	7,0	80	7,0	100

ТАБЛИЦА 4

Переходы в полимерах, обнаруживаемые по изменению ширины линий и второго момента ЯМР с температурой

Полимер	Температура перехода, °К	Молекулярное движение, с которым связан переход	Ссылки на литературу
1	2	3	4
Натуральный каучук, вулканизованный	155 225	вращение CH ₃ -групп вращение сегментов, стеклование	41
Натуральный каучук	195	вращение CH ₃ -групп	129
Натуральный каучук, вулканизованный То же, растянутый на 500%	221—235 228—243	вращение CH ₃ -групп стеклование вращение CH ₃ -групп стеклование	92
Натуральный каучук	198 230	реориентация CH ₃ -групп реориентация сегментов	118
Сополимер дивинила с акрилонитрилом 65 : 35	140		129
Полизобутилен	140 240	реориентация части CH ₃ -групп движение цепей, стеклование	106
Бутылкаучук	125—150		129
Полиуретан (вулкалан)	253	стеклование	96
Полистирол (степень полимеризации 4200)	353 393	стеклование	120
Полиметилакрилат	270—290	реориентация звеньев, стеклование	113
Полиметилакрилат	313	стеклование при 276°К	120
Полиметилметакрилат	163 343	реориентация CH ₃ -групп стеклование	112
Полиметилметакрилат	348 403	стеклование при 343°К	120
Полиметилметакрилат атактический $M \approx 10^6$	363	стеклование	78
Полиметилметакрилат атактический	130 360—370	вращение CH ₃ -групп вращение сегментов, стеклование	113
Полиметилметакрилат изотактический $M=1,2 \cdot 10^6$ То же, $M=3 \cdot 10^6$ То же, $M=1,3 \cdot 10^5$	333 327 323	стеклование стеклование стеклование	78
Полиэтилметакрилат атактический	110 290 350	вращение CH ₃ -групп вращение эфирных групп стеклование	113
Поливиниловый спирт	293—323 343—373	Дилатометрическим методом обнаружены переходы при 288 и 343°К	130

Таблица 4 (продолжение)

Полимер	Температура перехода, °К	Молекулярное движение, с которым связан переход	Ссылки на литературу
1	2	3	4
Поливинилацетат, степень полимеризации 2000	323	стеклование при 303°К	120
Поливинилхлорид, степень полимеризации 1300	358	стеклование при 348°К	120
Полиэтилентерафталат	370	вращение фенильных групп	131
Полиэтилен	245	движение сегментов, стеклование при 243°К	132
Полиэтилен	173	движение сегментов	123
Полиэтилен высокого давления	173 243 290	вращение сегментов движение сегментов в аморфных областях движение в кристаллических областях	75
Полиэтилен низкого давления	173 273 348	вращение сегментов движение сегментов в аморфных областях движение в кристаллитах	75
Полипропилен атактический	233	стеклование	58
Полипропилен, изотактический, 60% кристалличности	300	движение цепей в аморфных областях	81
Полипропилен изотактический	263	стеклование	58
Политетрафторэтилен ЯМР F ¹⁹	240 270—310	вращение 2/3 CF ₂ -групп вращение всех CF ₂ -групп	107
Политетрафторэтилен ЯМР F ¹⁹	173	движение сегментов	123
Политетрафторэтилен ЯМР F ¹⁹	285	вращение в кристаллич. областях	133
Политрифторметилорэтилен ЯМР F ¹⁹	243	движение сегментов	123
Силиконовый каучук	164	криSTALLизация	127
Силиконовый каучук	150—180	вращение вокруг связей Si—O	128
Силиконовая смола	90 150—180	спиральное движение (CH ₃) ₂ Si-групп вращение вокруг связей Si—O	128
Силиконовая жидкость	90 140—170	спиральное движение (CH ₃) ₂ Si-групп вращение вокруг связей Si—O	128
Полидиметилсилоксан <i>M</i> = 7,5 · 10 ⁴	180	вращение вокруг связей Si—O и поступательные движения в кристаллитах	100

туру. Имеется некоторое расхождение и в рассчитанных значениях ΔH^2_2 , обусловленное тем, что применялись разные модели, отличающиеся величиной межатомных расстояний и углов. Следует также иметь в виду, что точность расчета и экспериментального определения ΔH^2_2 для полимеров пока еще недостаточно высока. Тем не менее, анализ табл. 3 позволяет сделать некоторые выводы о молекулярном движении в полимерах. Во многих случаях, например для полиакрилатов и полиэфиров, даже при температуре жидкого азота измеренные величины ΔH^2_2 существенно меньше рассчитанных: по-видимому, и при столь низких температурах сохраняется подвижность молекулярных групп в полимерах.

В табл. 4 собраны данные по переходам, обнаруженным в некоторых полимерах по изменению ширины линий и второго момента с температурой. Для ряда полимеров сопоставление данных метода ЯМР с результатами других методов позволило выяснить тип молекулярного движения, с которым связан каждый из таких переходов. В частности, переход в δH или ΔH^2_2 часто соответствует переходу полимера из высокоэластичного состояния в стеклообразное.

Косфельд и Енкель¹³⁴ получили хорошее согласие для ряда чистых и пластифицированных полимеров между величинами температуры стеклования, определенной по сужению линии ЯМР, и другими методами. За температуру стеклования принималась та температура, при которой ширина линии (в единицах частоты) становится равной частоте корреляции. Нохара¹³⁵ отмечает, что соответствие между значениями температуры перехода в полимерах, определенными по сужению линий ЯМР и по изменению механических свойств, лучше для симметрично построенных полимеров (полиэтилен, политетрафторэтилен), чем для несимметричных (буна-N, полистирол).

Выяснение природы перехода, проявляющегося в изменении ширины или второго момента линии, значительно облегчается при использовании спектра ЯМР ориентированных образцов. Хиндмэн и Ориглио¹³³ показали, что вращение в кристаллических областях тефлона, наступающее при 285°К, влияет на линию ЯМР лишь когда волокно ориентировано не параллельно магнитному полю.

3. Времена релаксации, частоты корреляции и энергия активации молекулярных движений в полимерах

Измерения времен релаксации T_1 и T_2 в широком интервале температур также могут дать информацию о структуре и о молекулярных движениях в полимере.

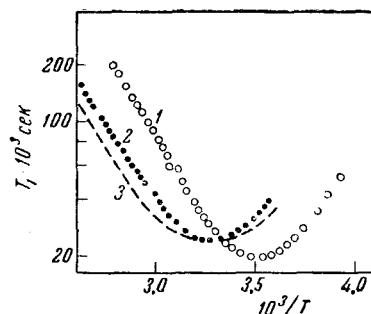


Рис. 21. Зависимость времени продольной релаксации от обратной температуры. 1 — натуральный каучук, 2 — вулканизованный натуральный каучук, 3 — теоретическая кривая для вулканизованного натурально-го каучука¹¹⁸

Для интерпретации результатов измерений пользуются теорией релаксации в жидкостях, так как по отношению к движениям отдельных групп можно рассматривать высокополимер, по крайней мере, в высокоэластичном состоянии, как жидкость. Так, например, измерения

времени спин-решеточной релаксации для натурального каучука, проведенные Гутовским и другими¹¹⁸ по методу спинового эха, дали характерную для жидкости кривую $\lg T_1 - 1/T$ с минимумом (рис. 21). Однако форма этой кривой несколько отличается от теоретической. Отклонение от теории не удается объяснить наличием спектра времен корреляции. Авторы предполагают, что оно обусловлено кооперативным характером молекулярных движений в каучуке. Для полиметилметакрилата кривая $\lg T_1 - 1/T$ имеет сложную форму — с двумя минимумами, как показано методом спинового эха¹³⁶.

Спин-спиновая релаксация в полимерах также не всегда может быть описана при помощи одного времени релаксации T_2 .

Так, например, Поулс с сотрудниками измерил методом спинового эха T_1 и T_2 для полизобутилена¹³⁷ и для диметилсиликсановых полимеров⁴⁰. При определении T_2 применяют 90°- и 180°-импульсы с интервалом τ , в момент 2τ получается сигнал спинового эха, величина которого h (в случае малого влияния процесса самодиффузии) пропорциональна $e^{-\tau/T_2}$. На графике в координатах $\ln(h/h_{\max}) - \tau$ должна получиться прямая. Для полизобутилена при температуре выше 170° получилась (рис. 22) зависимость \ln

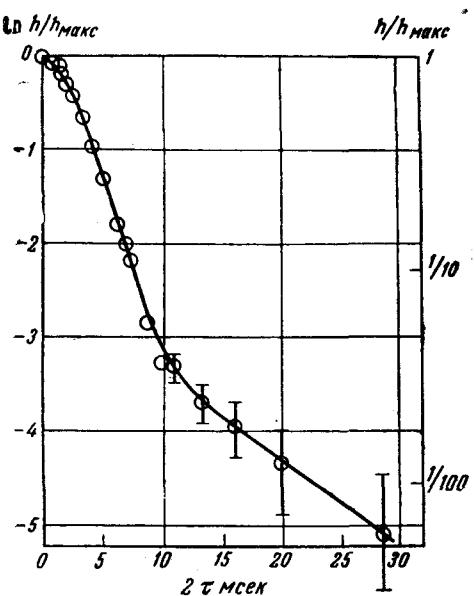


Рис. 22. Определение T_2 методом спинового эха для полизобутилена при 194°¹³⁷

(h/h_{\max}) — 2τ , свидетельствующая о наличии двух времен поперечной релаксации $T_{21} = 2,8$ мсек и $T_{22} = 10,6$ мсек. В ряду диметилсиликсановых полимеров также обнаружено два значения T_2 при температурах выше —42° для полимеров, цепь которых состоит более чем из 1000 атомов С. По-видимому, второй механизм релаксации связан со взаимодействием между цепями. Два значения T_2 были найдены также для полиэтилена¹³⁸. По изменению T_1 с температурой или же по изменению ширины линий или второго момента с температурой можно рассчитать частоту корреляции v_c и энергию активации молекулярных движений E . Такие расчеты проделаны для ряда полимеров: разветвленного и линейного полиэтилена^{86, 101}, каучука⁴¹, полизобутилена¹⁰⁶ и фторпропизводных полиэтилена⁹⁰.

Так, по зависимости частоты корреляции v_c от температуры для ЯМР Н¹ и ЯМР F¹⁹ в политрифтотиэтилене рассчитана энергия активации 2,6 и 3,2 ккал/моль⁹⁰. Для полиэтилена⁸⁶ график в координатах $\lg v_c - 1/T$ состоит из двух отрезков прямых (рис. 23). Для линейного полиэтилена энергии активации молекулярных движений, ответственных за низкотемпературное и высокотемпературное сужение линий, равны 1,5 и 6,1 ккал/моль, для разветвленного — 2,0 и 8,8 ккал/моль.

Однако сопоставление величин энергии активации молекулярного движения, рассчитанных по сужению линий ЯМР, со значениями, полученными другими методами, показывает, что к расчетам E по частоте корреляции следует относиться с осторожностью. Поулс^{28, 139} приводит ряд примеров получения заниженного значения E из-за влияния широкого распределения частот корреляции в полимере. Большое расхож-

дение между величинами энергии активации молекулярного движения в расплаве полизобутилена, рассчитанными по данным ЯМР и по вязкости обнаружили также Нолле и Биллингс¹⁰⁴. Авторы объясняют его тем, что на ширину линий ЯМР влияет движение отдельных метильных групп, а для вязкого течения требуется кооперативное движение большого числа сегментов.

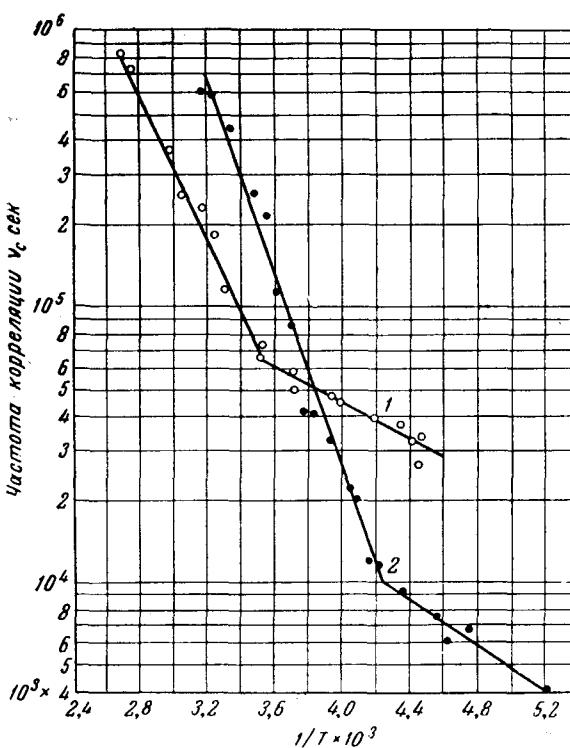


Рис. 23. Изменение частоты корреляции с обратной температурой: 1 — для линейного полиэтилена, 2 — для полиэтилена с разветвленными цепями⁸⁶

Метод спиновых эх¹⁷ дает возможность одновременно с величиной времен релаксации определять также и коэффициент самодиффузии D . Пределы применимости метода ($D \geq 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$) позволяют измерить D лишь в расплаве полимера. Мак-Колл и другие¹⁴⁰ измерили D в расплавах полиэтилена при $130\text{--}200^\circ$ и рассчитали энергию активации самодиффузии E . Для цепи, большей, чем $C_{20}\text{--}C_{30}$, величина E уже не зависит от длины цепи. Зависимость D от молекулярного веса дается уравнением $D = \text{const } n^{-b}$, где n — число атомов С в молекуле.

4. Применение изотопного замещения для изучения движений в полимерах методом ЯМР

При изучении полимеров методом ЯМР, как и в других областях спектроскопии, интерпретация результатов облегчается при применении метода изотопного замещения. Наиболее широко используется дейтерирование — замена H^1 на D . Величины гиromагнитного отношения изотопов H^1 и H^2 сильно отличаются друг от друга ($\gamma/2\pi = 4257$ и $654 \text{ Гц}/\text{с}$), так что дейтерий не мешает наблюдению резонанса водорода.

Хорд с сотрудниками применил дейтерирование при изучении ЯМР в ряде полиэфиров^{89, 125, 141}. Обнаружено, что замена трех атомов H в

бензольном ядре полиэтилентерефталата на D приводит к получению линии со сложной структурой: единственный оставшийся в ядре протон мало взаимодействует с другими протонами и дает узкий сигнал, а протоны метиленовых групп — широкий сигнал. Сложная структура линии сохраняется даже при низких температурах до -180° . Изучение подвижности протонов CH_2 -групп полиэтилентерефталата облегчается при полной замене на дейтерий протонов ядра. По зависимости времен релаксации полиэтилендейтеротерефталата от температуры (рис. 24) установлено, что в интервале 200—400 $^{\circ}\text{K}$ происходит заторможенное вращение CH_2 -групп вокруг связи C—C, энергия активации вращения ≈ 2 ккал/моль.

Дейтерирование использовали также Глик и другие¹⁴², показавшие, что обмен H на D в амидных группах в аморфных областях полигексаметиленадипинамида мало влияет на вид кривой температурной зависимости второго момента. Иошида и другие¹⁴³ наблюдали ЯМР в пленках обычного и дейтерированного поливинилового спирта. Метод изотопного замещения применяется также при анализе спектров ЯМР высокого разрешения

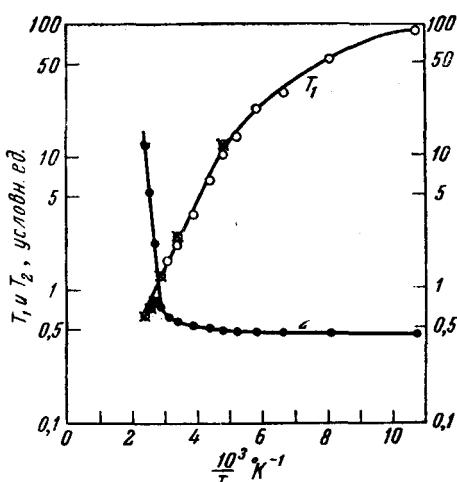


Рис. 24. Зависимость времен релаксации от обратной температуры для двух образцов полиэтилендейтеротерефталата¹⁴¹

растворов полимеров: Бови и другие¹⁴⁴ при отнесении пиков в спектре ЯМР раствора полистирола использовали замещение H на D в цепи полимера.

5. Сравнение данных метода ЯМР с результатами, полученными другими методами

Сопоставление данных ЯМР и динамического механического метода проводится уже в первой работе Альпера по ядерному резонансу в каучуке⁹⁴. Обсуждение связь между величинами механического, диэлектрического и ядерного резонансного поглощения в полизобутилене, полиметилметакрилате и полиметил- α -хлоракрилате посвящена работа Пулса⁹⁸. Зауэр и Вудворд²⁹ сравнили результаты ЯМР и динамических механических измерений для ряда полимеров как аморфных (полизобутилена, полиметилметакрилата), так и частично кристаллических (поливинилхлорида, полиэтилена, облученного полиэтилена, полипропилена, полибутилена, полистирола, полиамидов, политетрафторэтилена). Во многих случаях переход, обнаруживаемый по сужению линии ЯМР, проявляется также и в механических измерениях в виде острого максимума логарифмического декремента затухания Δ и падения динамического модуля сдвига G . Такой переход наблюдается, например, для поливинилхлорида при 350—360 $^{\circ}\text{K}$ и соответствует температуре стеклования (рис. 25). Второй пологий максимум логарифмического декремента затухания при $\sim 240^{\circ}\text{K}$, по-видимому, отвечает лишь небольшим колебаниям метиленовых групп и не оказывает существенного влияния на ширину линий ЯМР. Авторы делают вывод о том, что плавление кристаллитов сильнее проявляется в изменении динамических механических свойств полимера, так как локальное вращение и реори-

ентация в твердом состоянии обычно сужает линию ЯМР еще до плавления кристаллитов, и дальнейшее сужение незаметно.

Динамический механический метод предпочтительнее также при обнаружении вторичных переходов в аморфных областях, связанных с движением сегментов главных цепей, например, низкотемпературных переходов в полиамидах. Переход полимера из стеклообразного в вы-

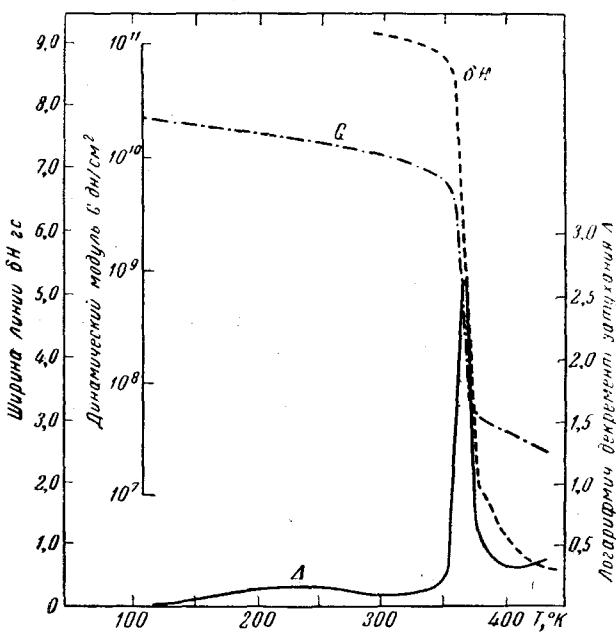


Рис. 25. Изменение ширины линии ЯМР, динамического модуля и логарифмического декремента затухания для поливинилхлорида²⁹

сокоэластичное состояние хорошо обнаруживается обоими методами; наблюдается лишь некоторое расхождение в температуре перехода, объясняемое разным диапазоном используемых частот. Метод ЯМР гораздо более чувствителен, чем динамический механический метод, к вращению боковых цепей, например, CH_3 -групп в полизобутилене, полиметилметакрилате и полипропилене. Таким образом, оба метода удачно дополняют друг друга.

Молекулярное движение в полимерах, содержащих полярные группы, можно изучать также при помощи диэлектрических измерений. Тури³⁶ в обширном обзоре сравнивает результаты механических, диэлектрических и ядерно-резонансных измерений для многих полимеров.

IV. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ

Химические реакции высокомолекулярных веществ играют большую роль в технике и в биологии, и их изучение относится к числу наиболее важных, хотя пока еще сравнительно мало исследованных проблем химии и технологии полимеров. Известные химические реакции макромолекул относятся к четырем основным группам: 1) внутримолекулярные реакции; 2) полимераналогичные превращения; 3) реакции, связанные с уменьшением средней степени полимеризации, к которым относятся процессы деструкции под влиянием различных физических, химических и механических факторов, в том числе под действием

излучений высокой энергии; 4) реакции, связанные с увеличением средней степени полимеризации, в частности, «сшивание» с образованием трехмерных структур (см., например, обзоры Берлина^{145, 146} и доклады на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Москве¹⁴⁷).

Метод ЯМР может быть полезен при решении многих задач, связанных с изучением реакционноспособности макромолекул и строения и свойств получающихся продуктов, но число опубликованных работ по этим вопросам пока еще невелико. Мы остановимся лишь на изучении сшивания и деструкции полимеров, изучении действия облучения на полимеры, а также на призывающих к этой проблеме работах по изучению полимеризации.

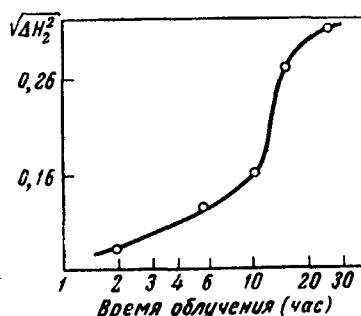


Рис. 26. Изменение второго момента при полимеризации этилакрилата под действием γ -излучения¹⁴⁸

зации этилакрилата под действием γ -лучей от источника Co^{60} . Теоретическая интерпретация полученных результатов требует учета влияния изменения вязкости на времена релаксации.

2. Изучение процессов «сшивания» цепей в полимерах

В ряде работ изучено изменение ЯМР при вулканизации каучуков. Еще в 1950 г. Холройд, Мровка и Гут⁹⁵ обнаружили, что при вулканизации GR-S (бутадиенстирольный каучук 70:30), хайкара OS-10 (бутадиенстирольный каучук 50:50) и бутилкаучука наблюдается увеличение ширины линий ЯМР при комнатной температуре. Измерения температурной зависимости ширины линий для хайкара, проделанные Холройдом, Мровка и другими^{49, 96, 150} (рис. 27), также показывают значительную разницу в характере молекулярных движений невулканизированного и вулканизованного каучука, особенно в области от -15 до -5° . Авторы считают, что вулканизация мешает кооперативному процессу образования областей со свободным вращением. Влияние вулканизации на ширину линий ЯМР в натуральном каучуке изучали Хоннолд и другие⁹⁷. Они показали, что при 8% серы увеличение δH для натурального каучука меньше, чем для бутадиенстирольного сополимера, и высказали соображения в пользу того, что образующиеся при вулканизации поперечные связи в натуральном каучуке ближе по прочности к «физическим», а в синтетическом каучуке — к химическим сшивкам. Большое внимание

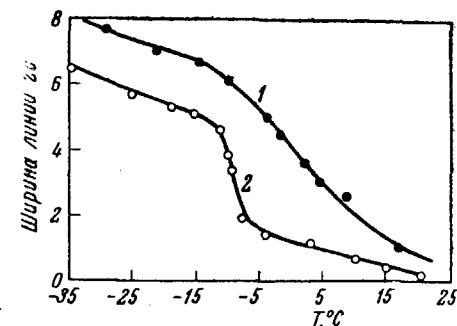
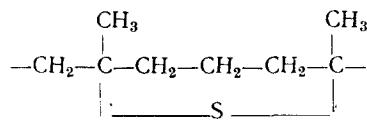


Рис. 27. Изменение ширины линий с температурой для хайкара OS-10 (сополимера бутадиена со стиролом 50:50). 1 — вулканизированный, 2 — невулканизированный образец⁴⁹

уделено влиянию вулканизации на спектр ЯМР в работах Гутовского с сотрудниками^{41, 118}. Найдено, что увеличение времени вулканизации натурального каучука существенно сдвигает в сторону больших температур сужение линий в области 140—170°К, обусловленное движением CH₃-групп.

Температура сужения в области 225°К, связанного с движением сегментов, не зависит от времени вулканизации. Энергия активации движения, ответственного за сужение линии в области низких температур, равна 2,7 ккал/моль для образца, вулканизованного в течение 30 мин., и возрастает до 4,5 ккал/моль при увеличении времени вулканизации до 90 мин. На ширину линий влияет не только количество связанной серы в вулканизате, но и содержание серы в исходной смеси. Обнаружено также, что с ростом S_{связ.} растет температура минимума спин-решеточного времени релаксации T₁. Авторы предполагают, что первичным процессом при вулканизации каучука является не возникновение поперечных связей, а образование циклических структур:



Слихтер³⁰ отмечает, что такое предположение недостаточно обоснованно и необходимо более полное исследование. Оshima и Кусумото¹⁵¹, изучившие изменение спектра ЯМР каучука с 2—30% S в широком интервале температур, предлагают практически использовать метод ЯМР для проверки степени вулканизации.

Влияние образования поперечных сшивок в полимере на спектр ЯМР изучалось также при отверждении эпоксидных смол^{27, 45, 148, 152}. Оказалось, что процесс отверждения идет в две стадии. Джэн¹⁵³ проследил изменение формы линии ЯМР при отверждении эфирамида, модифицированного эпоксидной смолой. Для частично отверженной смолы получается сложная линия, соответствующая протонам в отверженных и в неотверженных областях. По отношению компонент линии можно рассчитать процент неотверженного материала.

3. Изучение действия облучения на полимеры

Влияние облучения на высокополимеры исследовалось с применением метода ЯМР главным образом на полиэтилене и, в меньшей степени, на политетрафторэтилене и других полимерах.

В ряде работ^{69, 70, 154} Фушилло и Заур изучили действие облучения нейтронами в ядерном реакторе и γ-лучами от источника Co⁶⁰ на полиэтилен. Помимо метода ЯМР использовался также динамический механический метод. Облучение потоком до 8 · 10¹⁸ нейтронов/см² сильно изменяло форму кривой поглощения при комнатной температуре. Линия ЯМР полиэтилена имеет сложную форму; облучение изменяет преимущественно форму узкой компоненты, соответствующей аморфной части полимера. Для сильно облученных образцов форма линии сходна с формой линии необлученного полиэтилена, снятой при более низкой температуре.

Форма линий при 77° К мало меняется при облучении. По величине динамического модуля авторы рассчитали число поперечных связей в структуре полимера. Изменение свойств полиэтилена при облучении показано в табл. 5.

Авторы объясняют действие облучения на полиэтилен наложением двух процессов: 1) разрушения кристаллитов и 2) образования сшивок.

ТАБЛИЦА 5

Изменение свойств полиэтилена при облучении

Доза в 10^{18} нейтронов/ см^2	0	0,3	0,6	1,2	2,8	5,5	8,0
Число поперечных связей на 100 атомов С	0	4	10	20	30		
% кристалличности (по рентгенограмме)	55	50	25		10	0	0
ΔH_2^2 при 77°K гс^2	27,2	23,2	25,0	27,4		27,5	28,0
ΔH_2^2 при 295°K гс^2	14,5	11,3	13,4	13,3	14,3	15,2	17,0
«% кристалличности» (по ЯМР) N_c/N	59	54		55	64	67	76

При дозе $0,3 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2 преобладает влияние первого процесса и второй момент несколько уменьшается. При дозе $1,2 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2 и выше преобладает влияние второго процесса и наблюдается возрастание ΔH_2^2 . Таким же образом меняется с дозой облучения и величина показателя высокочастотной жесткости N_c/N .

Аналогичные результаты получены также Слихтером и Мандель⁶¹, изучавшими действие на полиэтилен облучения в реакторе и потоком электронов.

Как видно из рис. 28, при сравнительно небольших дозах облучения электронами ($5 \cdot 10^8$ ф. э. р.) наблюдается уменьшение ширины линии при всех температурах выше 100°K . У полиэтилена, подвергнутого действию большого потока нейтронов, ширина линии при температуре выше 250°K больше, чем у необлученного. Для выяснения механизма действия облучения авторы рассчитали частоту корреляции v_c . График $\lg v_c = -(1/T)$ для полиэтилена, облученного потоком $1,8 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2 , состоит из двух отрезков прямых. При низких температурах наблюдается процесс с энергией активации $E = 1,4 \text{ ккал/моль}$ — по-видимому, вращательные колебания с малой амплитудой. При более высокой температуре возможны вращения или колебания с большой амплитудой или поступательные движения цепей, и энергия активации равна $7,4 \text{ ккал/моль}$. При очень большой дозе

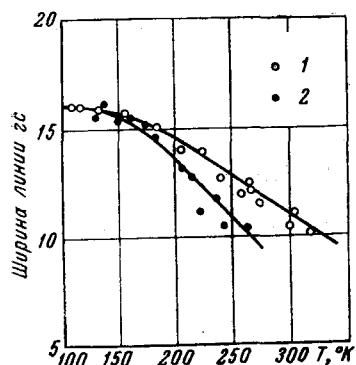


Рис. 28. Влияние облучения потоком электронов на ширину линии ЯМР полиэтилена⁶¹. 1 — необлученный полиэтилен, 2 — облученный дозой $5 \cdot 10^8$ ф. э. р.

облучения — $1,49 \cdot 10^{19}$ нейтронов/ см^2 получается одна прямая $\lg v_c = f(1/T)$, $E = 1,8 \text{ ккал/моль}$ — очевидно, большое число поперечных сшивок сильно затрудняет движение молекулярных цепей. Детальное изучение влияния облучения нейтронами на полиэтилен низкой и высокой плотности, проведенное Глик и другими¹⁰¹ в 1960 г., подтверждает выводы предыдущих работ. Второй момент уменьшается при облучении за счет разрушения кристаллитов при малых дозах ($0,25 \cdot 10^{18}$ нейтронов/ см^2) и возрастает при дозе, большей, чем критическая, вследствие влияния большого числа поперечных сшивок (рис. 29). Для полиэтилена высокой плотности критическая доза несколько выше, чем для полиэтилена низкой плотности.

Фудзивара⁷¹ наблюдал изменение спектра ЯМР при действии на полиэтилен интенсивного пучка дейtronов, ускоренного в циклотроне.

Облучение пленок политетрафорэтилена пучком ускоренных дейтронов в вакууме приводит к расширению линии ЯМР¹⁵⁵. Автор считает, что затруднение движений в полимерах обусловлено образованием двойных связей, циклов и поперечных сшивок. Бургет и Шаха¹⁵⁶ также обнаружили полуторакратное увеличение ширины линии ЯМР в тефлоне после облучения нейtronами в течение 5 часов при интенсивности 10^{12} нейtronов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ (общий поток $1,8 \cdot 10^{16}$ нейtronов/ см^2).

При облучении γ -лучами пленок поливинилового спирта¹²² при дозе, меньшей чем критическая, наблюдается уменьшение второго момента и «ЯМР степени кристалличности»; дозы, большие критической, вызывают возрастание ΔH_2^2 и увеличение доли широкой компоненты в сигнале ЯМР. Критическая доза равна $\approx 10^6$ рад и меняется при изменении условий облучения и мощности дозы.

На большое влияние мощности дозы указывает также Лёше^{27, 157, 158}. Длительное, в течение до 5 месяцев, облучение полиамидов от небольшого источника ($30 \mu\text{к}$ радия), при котором общее поглощение равнялось 10^{16} γ -квантов, приводит к резкому уменьшению второго момента — от $14-16 \text{ гс}^2$ до $0,07 \text{ гс}^2$ при комнатной температуре. По-видимому, при малой мощности облучения не происходит образования большого числа поперечных сшивок, так как очень мала вероятность одновременного действия двух квантов на соседние места пробы. Большое изменение линии ЯМР в полимере после длительного действия облучения малой мощности представляет интерес для дозиметрии.

4. Изучение деструкции полимеров

При старении полимеров под действием тепла, света, кислорода воздуха и других факторов, так же, как и при действии облучения, идут процессы разрыва цепей, поперечного сшивания, а также реакции

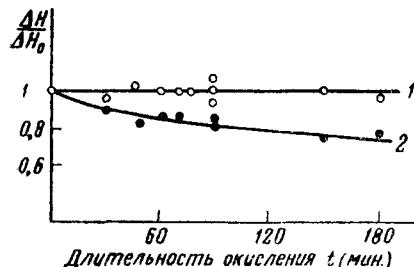


Рис. 30. Изменение ширины линии ЯМР полипропилена при окислительной деструкции. 1 — широкая компонента, 2 — узкая компонента⁷²

функциональных групп, приводящие к изменению структуры и молекуллярного движения в полимере. Поэтому при изучении деструкции может быть применен метод ЯМР.

Урман⁷² снял ряд спектров ЯМР полипропилена, подвергавшегося термоокислительной деструкции. Методом линейных анаморфоз кривые были разделены на две компоненты. Оказалось, что при окислении

широкая компонента не меняется, а узкая компонента делается уже (рис. 30). На этом основании делается вывод о том, что в аморфной фазе полипропилена окисление идет значительно быстрее, чем в кристаллической.

V. ЯМР В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО

1. Гомогенные (однофазные) системы

a. Изменение спектра ЯМР при набухании полимера. Изучение ЯМР в набухшем полимере дает возможность проследить, как меняется подвижность цепи по мере того, как окружающие ее макромолекулы заменяются на малые молекулы растворителя. Количество работ в этой области еще невелико, но, по-видимому, применяя растворитель и полимер, содержащие разные ядра (например, фторированные растворители для органических полимеров) и изучая резонанс в широкой области температур и соотношений компонентов в системе, можно получить ценные результаты.

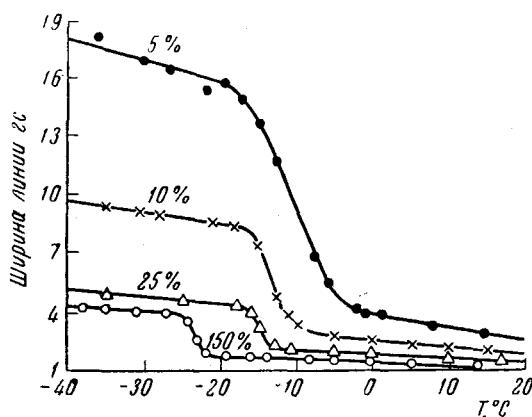


Рис. 31. Зависимость ширины линии от температуры для хайкара OS-10 при разной степени набухания в бензоле⁴⁹

ширины линии вызвано увеличением межмолекулярных расстояний при набухании. Как отмечает Слихтер⁵⁰, это объяснение неверно: межмолекулярная составляющая ширины линии значительно меньше, чем внутримолекулярная, и небольшое изменение расстояния между цепями полимера не может вызвать существенного сужения линий. Действие растворителя объясняется тем, что он усиливает движение сегментов цепи полимера.

Коэн-Гардия и Габиляр⁵¹ показали, что при набухании натурального каучука в CCl_4 возрастает поперечное время релаксации T_2 (при 25% набухании T_2 увеличивается от $6 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ сек.). Сужение линии ЯМР при набухании отмечают также Одадзима и Нагаи⁵², изучавшие набухание полистирола в сероуглероде и набухание других полимеров в растворителях, не содержащих водорода. Косфельд^{134, 160} детально изучил ЯМР в пластифицированном полистироле.

Применились пластификаторы, содержащие водород (CH_2Cl_2 и циклогексан) и не содержащие протонов (CCl_4). В системе полистирол — CH_2Cl_2 получается сложная линия, содержащая узкую и широкую компоненты; при повышении температуры ширина узкой компоненты остается постоянной, а широкая компонента сужается (рис. 32).

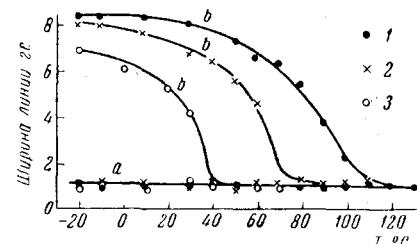


Рис. 32. Ширина линии ЯМР полистирола при разной степени набухания в метиленхлориде. *a* — узкая компонента, *b* — широкая компонента¹⁶⁰. 1 — 55% CH_2Cl_2 ; 2 — 11% CH_2Cl_2 ; 3 — 15,7% CH_2Cl_2

Очевидно, даже в том случае, когда система находится в стеклообразном состоянии, пластификатор сохраняет большую свободу движений. При удалении от температуры стеклования (в сторону низких температур) интенсивность узкой компоненты уменьшается, следовательно, все большее число молекул пластификатора делаются неподвижными. В этой же системе авторы провели измерение коэффициента диффузии: ниже температуры стеклования D уменьшается на несколько порядков. Вероятно, движение молекул пластификатора — преимущественно вращательное, а не поступательное. В системе полистирол — CCl_4 узкой линии не появляется, и наблюдается лишь уменьшение ширины линии при набухании.

Поуэлл^{106, 161} изучил ЯМР в системе полизобутилен — бензол и полизобутилен — CCl_4 . Обнаружено, что существует критическая концентрация растворителя, при которой наблюдается «освобождение» цепей полимера. Эта концентрация соответствует содержанию шести мономерных звеньев полизобутилена на одну молекулу бензола или CCl_4 . При молярном соотношении бензола к полимеру, большем, чем 1 : 6, падение второго момента при нагревании происходит при температуре на 30° меньшей, чем у чистого полимера. По температурной зависимости второго момента рассчитана энергия активации молекулярного движения; оказалось, что она почти одинакова для чистого и набухшего полимера, в то время как энтропия активации сильно возрастает при набухании с 6,1 до 22,3 ед. О быстром увеличении подвижности цепей в области критической концентрации в системе полизобутилен — CCl_4 свидетельствует также резкое возрастание поперечного времени релаксации T_2 и уменьшение времени корреляции τ_c при увеличении содержания растворителя в системе в этом интервале концентраций (рис. 33).

В качестве растворителей, не содержащих протонов, при изучении набухания методом ЯМР могут применяться дейтеропроизводные. Так, например, Иошида и другие¹⁴⁸ наблюдали ЯМР протонов в пленке поливинилового спирта, набухшей в тяжелой воде.

б. ЯМР в растворах полимеров. Исследование спектров ЯМР растворов полимеров производилось, в основном, в двух направлениях, связанных с изучением молекулярных движений в растворе и с изучением строения цепи и состава полимера. Первое направление основано на анализе релаксационных явлений в растворе и непосредственно примыкает к рассмотренным в предыдущем параграфе работам по ЯМР в набухшем полимере.

Нолле^{162, 163} методом спинового эха измерял времена релаксации в растворах полизобутилена и полистирола в CCl_4 . Изучению движения сегментов в растворе посвящена большая работа Одадзими¹⁶⁴, использовавшего данные Нолле и результаты собственных измерений в растворах полизобутилена и полистирола в CCl_4 и CS_2 и развившего теорию релаксации полимеров в растворе. В работе приведена формула для критической концентрации раствора, при которой происходит резкое изменение времен релаксации.

$$W_c = 7,1 M_s^{3/2} / \alpha A l^3 M^{1/2} \quad (8)$$

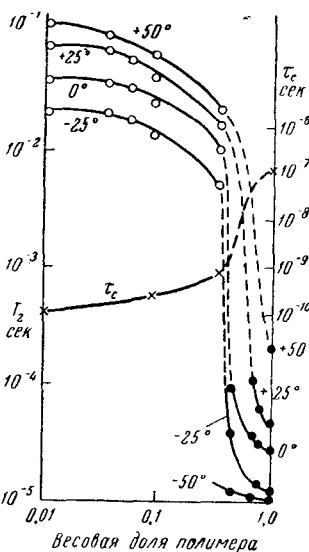


Рис. 33. Зависимость поперечного времени релаксации T_2 и времени корреляции τ_c от весовой доли полимера в системе полизобутилен — четыреххлористый углерод¹⁶¹

где W_c — критическая концентрация в $\text{г}/\text{см}^3$, M_s — молекулярный вес мономерного звена, a — «исключенный объем», A — число Авогадро, l — длина сегмента, M — молекулярный вес; формула соблюдается при $M > 10^5$. Показано, что кинетической единицей в растворе полизобутилена является сегмент из 10 мономерных звеньев. При малой концентрации энергия активации движения сегментов стремится к энергии активации растворителя, при большой концентрации она значительно выше.

Используя спектр ЯМР высокого разрешения раствора полимера, можно изучать релаксацию каждой молекулярной группы в отдельности, так как в этом случае имеется возможность определения времен релаксации T_1 и T_2 для каждого пика в спектре. Для определения T_1 можно, например, применить прямой метод восстановления величины сигнала, а T_2 рассчитать по ширине линии. Бови и другие¹⁴⁴ сняли спектры ЯМР растворов ряда полистиролов с различной средней степенью полимеризации.

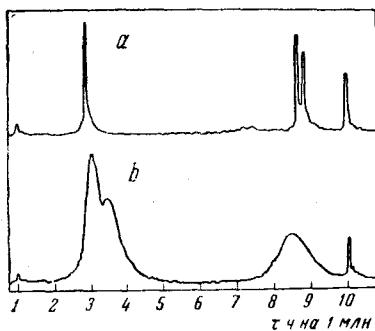


Рис. 34. Спектры ЯМР высокого разрешения: *a* — кумол, 10%-ный раствор; *b* — полистирол с $P_n \approx 500$, 15%-ный раствор в четыреххлористом углероде¹⁴⁴

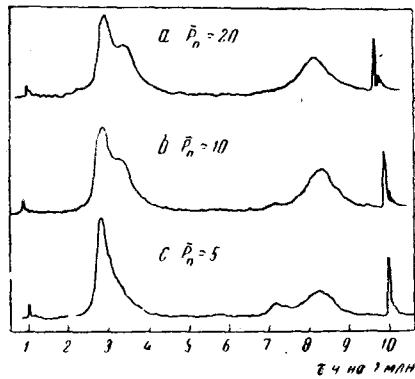


Рис. 35. Спектры ЯМР растворов низкомолекулярных полистиролов в четыреххлористом углероде¹⁴⁴

На рис. 34 сравниваются спектры растворов полистирола со степенью полимеризации $P_n = 500$ и низкомолекулярного углеводорода

сходного строения — кумола $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. На абсциссе рис. 34

нанесена величина химического сдвига в частях на 1 млн. В качестве стандарта приняли тетраметилсиликан, для которого условно принято значение $\tau = 10$. В спектре полистирола имеется четыре пика: 1 — орто-протонов в бензольном ядре, 2 — мета- и пара-протонов в ядре, 3 — протонов CH_2 - и CH_3 -групп в цепи, 4 — пик стандарта — тетраметилсиликана. Спектр раствора высокомолекулярного полистирола авторы сравнивают также со спектрами ЯМР ряда низкомолекулярных полистиролов с $P_n = 5-20$ (рис. 35). Ширина линий для полистирола значительно больше, чем для кумола и не зависит от молекулярного веса и от концентрации раствора, если она не превышает 50—60%. Это доказывает, что происходит лишь движение сегментов, а не движение молекулы, как целого. Следует отметить, что вязкость раствора в опытах менялась от вязкости чистого растворителя и до тысячи сантимпуаз (трудно текучая жидкость). В обычных, низкомолекулярных жидкостях, величина $1/T_2$ и, следовательно, ширина линии, пропорциональна вяз-

кости. Очевидно, в растворах полимеров ширину линии определяет локальная вязкость в непосредственном соседстве с сегментом цепи. Локальная вязкость не зависит от молекулярного веса; концентрация влияет на нее лишь в том случае, когда соседние сегменты начинают мешать движению. Величина T_1 для бензольного ядра в полистироле равна 0,4 сек., в то время как для бензола при 25° рассчитанное значение $T_1 = 18,9$ сек. Следовательно, бензольные ядра в цепи полистирола вращаются в 40—50 раз медленнее, чем молекулы бензола.

Изучение релаксационных явлений в растворах полимеров можно производить также при помощи метода спинового эха. Мак-Колл и Бови¹⁶⁵ изучили методом спинового эха растворы полистирола в тетрахлорэтилене и сероуглероде и определили T_1 для алифатических протонов и для орто-, мета- и пара-протонов фенильных групп.

Второе направление в работах по ЯМР в растворах полимеров — определение строения макромолекулы и состава полимера,— основано на изучении спектров высокого разрешения.

Гутовский¹¹⁸ приводит спектр раствора натурального каучука в сероуглероде. В спектре имеются четыре максимума, соответствующие протонам CH_3 -группы, CH -группы и двух неэквивалентных CH_2 -групп.

Были сняты спектры ряда биологических объектов: дезоксирибонуклеиновой кислоты¹⁶⁶, растворов рибонуклеазы¹⁶⁷ и белков¹⁶⁸ в тяжелой воде. Ярдецкие¹⁶⁹ предложили интерпретацию спектра ЯМР рибонуклеазы, приписав имеющиеся в нем максимумы ароматическим про-

ТАБЛИЦА 6
Химический сдвиг резонанса фтора⁸⁴

Полимер	Структура (полужирным обозначен атом, резонанс которого излучается)	$\Delta \nu$ гц относительно CF_3COOH
Политрифтотилен	$ \begin{array}{cccc} & F & F & F \\ & & & \\ -C & -C & -C & -C \\ & & & \\ F & H & F & H \end{array} $	—3950
Политрифтотилен	$ \begin{array}{cccc} & F & F & F \\ & & & \\ -C & -C & -C & -C \\ & F & H & F & H \end{array} $	—1150
Политрифторхлорэтилен	$ \begin{array}{cccc} & F & F & F \\ & & & \\ -C & -C & -C & -C \\ & F & Cl & F & Cl \end{array} $	—1500
Перфтордекановая кислота	$ \begin{array}{ccccc} & F & F & F \\ & & & \\ F-C & -C & -C & \dots & -\text{COOH} \\ & & & \\ F & F & F \end{array} $	—1250
Перфтордекановая кислота	$ \begin{array}{ccccc} & F & F & F \\ & & & \\ F-C & -C & -C & \dots & -\text{COOH} \\ & F & F & F \end{array} $	—100
Поливинилфторид	$ \begin{array}{cccc} & F & H & F & H \\ & & & & \\ -C & -C & -C & -C \\ & H & H & H & H \end{array} $	—3100
Поливинилиденфторид	$ \begin{array}{cccc} & H & F & H & F \\ & & & & \\ -C & -C & -C & -C \\ & H & F & H & F \end{array} $	—400

тонам, протонам α -CH-групп аминокислот и CH₂-групп. Большие возможности в области изучения химической структуры полимеров открылись с разработкой ЯМР спектрометров, способных давать разрешение порядка 10^{-8} . Опубликован ряд работ, показывающих большие перспективы метода. В двух из них^{83, 84} рассматривается строение фторсодержащих полимеров. Найлор и Ласоски⁸⁴ определили величину химического сдвига в единицах частоты $\Delta\nu$ относительно трифтормуксусной кислоты для растворов ряда полимеров (табл. 6).

Анализ табл. 6 позволяет сформулировать общие закономерности влияния заместителей на резонанс F¹⁹.

а. Замена H на Cl и F у того же атома углерода, у которого находится F, смешает резонанс в сторону больших частот. Это совпадает с данными, полученными для низкомолекулярных веществ: увеличение электроотрицательности заместителя сдвигает резонанс в сторону больших частот.

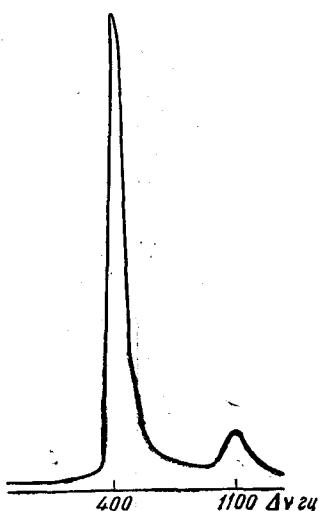


Рис. 36. Спектр ЯМР раствора поливинилиденфторида в диметилформамиде⁸⁴

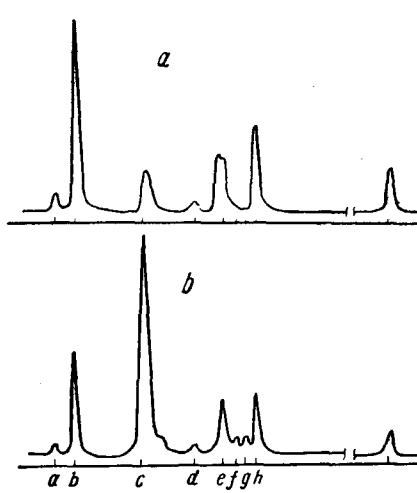
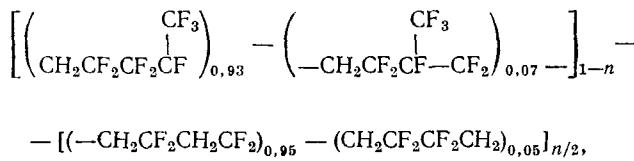


Рис. 37. Спектр ЯМР фтора в сополимерах винилиденфторида с гексафторпропиленом, 50%-ный раствор в ацетоне. а — 61 моль. % винилиденфторида, б — 85 моль. % винилиденфторида⁸³

б. Замена H на F у атома углерода, соседнего с тем, к которому присоединен F, смешает резонанс в сторону меньших частот. По-видимому, сдвиг обусловлен непосредственным взаимодействием атома F с заместителем у соседнего атома C. Для раствора поливинилиденфторида в диметилформамиде получен спектр (рис. 36) с двумя пиками $\Delta\nu=400$ Гц (большой) и $\Delta\nu=1100$ Гц, соответствующими двум возможным структурам полимера: «голова к хвосту» и «голова к голове». Отношение интенсивностей максимумов показывает, что в поливинилиденфториде, полученному полимеризацией с инициатором диазо-типа, содержится 8—10% структур «голова к голове».

Аналогичным образом, используя полуэмпирические закономерности между величиной химического сдвига и строением, Фергюсон⁸³ анализирует спектр ЯМР высокого разрешения ряда сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом (рис. 37). Используя данные по величине химического сдвига и интенсивности девяти линий резонанса F¹⁹, автор показывает, что сополимеры имеют «случайную» линейную структуру, в них нет звеньев, состоящих из рядом расположенных остатков

гексафторпропилена, участков блок-полимеров и разветвлений. Структура сополимеров описывается формулой



где $n = (x-50)_x$ и x — мол. % винилиденфторида в сополимере. Измерив отношение максимумов CF_2 и CF_3 -групп в спектре сополимера, можно определить его состав с точностью 1 %.

Пример использования спектров ЯМР высокого разрешения для определения состава полимера представляет также работа Кубота и Такамура¹⁷⁰, разработавших метод количественного анализа сополимеров по относительной интенсивности пиков отдельных групп. Метод успешно применен для определения фенильных и метильных групп в метилфенилсиликсановых полимерах по спектрам ЯМР их растворов в диоксане; растворитель одновременно является внутренним стандартом для определения интенсивности.

Спектр ЯМР высокого разрешения позволяет определить характер стереорегулярности полимера. Бови и Тирс¹⁷¹ изучили спектры растворов в хлороформе ряда образцов полиметилметакрилата, полученных полимеризацией под действием γ -облучения, а также с различными инициаторами: на рис. 38, *a* — спектр полиметилметакрилата, полученного полимеризацией с перекисью бензоила в толуоле при 100° и имеющего, главным образом, синдиотактическую конфигурацию, *b* — полученного полимеризацией с бутиллитием в толуоле при -62°, и обладающего преимущественно изотактической структурой. Крайний левый максимум в спектрах относится к протону хлороформа, крайний правый — к стандартному веществу (тетраметилсилану). Протонам метоксильной группы в обоих спектрах соответствует пик при 6,40 τ. α -Метильная группа дает триплет 8,78 τ, 8,95 τ и 9,09 τ; относительная интенсивность компонент этого триплета пропорциональна содержанию изотактических последовательностей (*ddd*, *lll*), гетероциклических (*ldd*, *dll*, *ddl*, *lld*) и синдиотактических (*ldl*, *dld*), последовательностей в цепи полимера. Протоны CH_2 -группы дают сигнал ЯМР при 8,14 τ. В синдиотактическом полимере (*a*) оба эти протона эквивалентны и дают один максимум. В изотактическом полиметилметакрилате (*b*) оба протона CH_2 -группы экранированы по-разному и, следовательно, неэквивалентны. Между ними возникает спин-спиновое взаимодействие, каждый протон дает дублет, и всего получается четыре максимума (один из них маскируется). Анализируя спектр ЯМР полиметилметакрилата можно, таким образом, определить его строение.

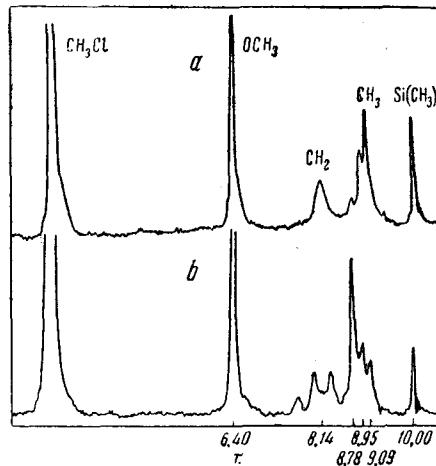


Рис. 38. Спектры растворов полиметилметакрилатов в хлороформе: *a* — синдиотактический, *b* — изотактический полимер¹⁷¹

К близким выводам приходят Джонсон и Тессмар¹⁷², сравнивающие спектры ЯМР трех препаратов полиметилметакрилата. На рис. 39 показана часть спектров ЯМР растворов полиметилметакрилатов в хлороформе с линиями CH_2 - и $\alpha\text{-CH}_3$ -групп (на абсциссе химический сдвиг δ в частях на 1 млн. относительно H_2O). В атактическом полимере протонам метильной группы соответствует триплет с $\delta=3,54; 3,72$ и $3,90$. В спектре изотактического полимера имеется лишь одна линия с $\delta=3,54$, а в синдиотактическом при $\delta=3,90$. Видно, что структура обычного атактического полиметилметакрилата близка к синдиотактической.

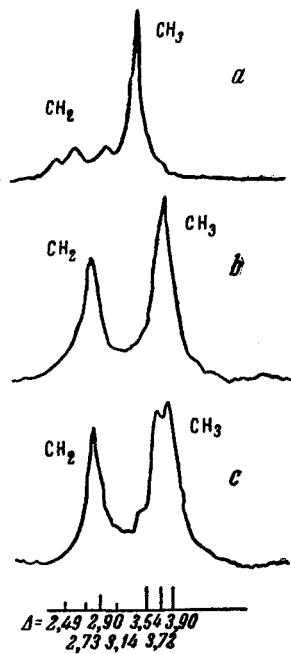


Рис. 39. Часть спектров растворов полиметилметакрилатов в хлороформе: *a* — изотактический, *b* — синдиотактический, *c* — атактический полимер¹⁷²

Анализ спектров ЯМР высокого разрешения растворов полимера позволяет также различить *транс*- и *цис*-изомеры. В работе Шьена и Валькера¹⁷⁵ показано, что спектры растворов *транс*- и *цис*-изомеров диметилюгидрофталевого эфира 1,4-циклогександикарбоновой кислоты различны, а спектры полученных из них реакцией с этиленгликолем полиэфиров — идентичны. Сравнение интенсивностей максимумов в спектре полиэфира и диметилюгидрофталевого эфира показывает, что при проведении реакции переэтерификации идет изомеризация и, независимо от структуры исходного эфира, получается полимер с отношением звеньев с *транс*- и *цис*-конфигурациями, равным 3 : 2.

Нишиока с сотрудниками¹⁷³ сняли спектры высокого разрешения 3%-ных растворов в хлороформе ряда образцов стереорегуляных полиметилметакрилатов, полученных в присутствии различных реагентов Гриньяра. В согласии с результатами рассмотренных выше работ, найдено, что в спектре изотактического полимера, имеющего спиральную структуру, сигнал протонов CH_2 -группы мультиплетен вследствие разного экранирования двух протонов карбоксильной группой. В синдиотактическом полиметилметакрилате экранирование обоих протонов одинаково, и они дают один широкий максимум в спектре.

Керн и Пустингер¹⁷⁴ нашли, что в спектрах ЯМР раствора изотактического полистирола в дейтерохлороформе и в тионилхлориде, наряду с максимумами для орто-, мета- и пара-протонов в ядре, имеются два максимума, соответствующие протонам в CH_2 - и CH_3 -группах в цепи. В спектре технического атактического полистирола, а также в спектре полистирола, полученного с *n*-алкиллитиевым или алкилнатриевым катализатором, имеется лишь одна линия протонов в цепи.

Анализ спектров ЯМР высокого разрешения растворов полимера позволяет также различить *транс*- и *цис*-изомеры. В работе Шьена и Валькера¹⁷⁵ показано, что спектры растворов *транс*- и *цис*-изомеров диметилюгидрофталевого эфира 1,4-циклогександикарбоновой кислоты различны, а спектры полученных из них реакцией с этиленгликолем полиэфиров — идентичны.

Сравнение интенсивностей максимумов в спектре полиэфира и диметилюгидрофталевого эфира показывает, что при проведении реакции переэтерификации идет изомеризация и, независимо от структуры исходного эфира, получается полимер с отношением звеньев с *транс*- и *цис*-конфигурациями, равным 3 : 2.

2. Гетерогенные (двухфазные) системы

Форма сигнала ЯМР, полученного от образца, представляющего собой двухфазную систему: полимер (твердое тело) — низкомолекулярное вещество (жидкость или газ) зависит от характера связи между молекулами обеих фаз.

Решающее значение при этом имеет степень подвижности молекул низкомолекулярного вещества. Условно можно выделить три возмож-

ных случая: 1) жидкость или газ мало связаны с твердой фазой и полностью сохраняют свою подвижность; 2) структура низкомолекулярного вещества несколько изменена под влиянием твердого тела и подвижность частично ограничена; 3) молекулы жидкости или газа прочно связаны с твердым телом. Все три случая встречаются в реальных системах, и метод ЯМР позволяет получить данные о составе и взаимодействии фаз в системе.

Если образец состоит из твердого тела и мало связанной с ним жидкости, то кривая поглощения ЯМР будет двухкомпонентной.

На широкую низкую линию материала накладывают интенсивный узкий сигнал жидкости, величина которого определяется количеством низкомолекулярного вещества. Линия такой формы получена, например, для нейлона, содержащего 5% воды¹⁷⁶. Характерная структура линии двухфазной системы твердое тело — вода дает возможность определять содержание влаги в гигроскопических материалах. Шоу и Элскен¹⁷⁷ показали, что высота пика производной поглощения воды в различных материалах — древесине, яблочной массе и др., пропорциональна содержанию воды. ЯМР — метод определения влажности использован для многих растительных материалов¹⁷⁸ и особенно удобен для гранулированных материалов¹⁷⁹. Метод определения влагосодержания по кривой поглощения ЯМР обладает рядом преимуществ¹⁸⁰: определение занимает не более нескольких минут, образец не повреждается, метод универсален. Описаны приборы для определения влажности методом ЯМР²⁴¹, выпускаются промышленные ЯМР спектрометры для быстрого определения влажности¹⁸¹.

Изучение спектра ЯМР показывает, что во многих системах высокомолекулярное вещество — вода имеет место взаимодействие между молекулами воды и макромолекулами полимера, и структура воды меняется, что приводит к значительному расширению сигнала протонов воды. Это явление подробно изучено в системе крахмал — вода^{182, 183}. Показано, что увеличение ширины линий в гелях крахмала обусловлено образованием в воде под влиянием водородных связей упорядоченной решетки с координационным числом 4. Ориентация молекул воды в структуру, подобную льду, обнаружена также при изучении спектра ЯМР ряда биологических объектов: суспензии вируса табачной мозаики¹⁸⁴, жидкостей глаза¹⁸⁵ и др.; линия протона воды расширяется также в присутствии дезоксирибонуклеиновой кислоты¹⁸⁶.

Когда молекулы низкомолекулярного вещества прочно связаны с полимером, например, адсорбированы на его поверхности, и подвижность их резко уменьшена, наблюдается значительное увеличение ширины линии. Теория ЯМР в системе, в которой имеет место адсорбционное равновесие^{187, 188}, показывает, что время релаксации зависит от скорости обмена между свободной и адсорбированной фазами. Метод ЯМР применялся для изучения адсорбции газов и паров на активированном угле¹⁸⁹, воды и метана на двуокиси титана^{190, 191}, воды на силикагеле^{187, 192} и глинах¹⁹³, органических веществ на различных сорбентах^{194—196} и других систем, но рассмотрение полученных результатов выходит за рамки настоящего обзора. В системе целлюлоза — вода

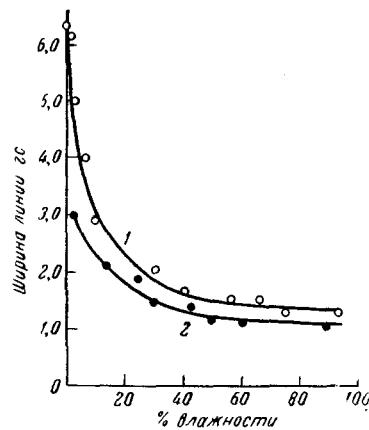


Рис. 40. Изменение ширины линии ЯМР протонов воды, адсорбированной на целлюлозе (1) и угле (2) в зависимости от относительной влажности воздуха¹⁹⁷

Показано, что увеличение ширины линий в гелях крахмала обусловлено образованием в воде под влиянием водородных связей упорядоченной решетки с координационным числом 4. Ориентация молекул воды в структуру, подобную льду, обнаружена также при изучении спектра ЯМР ряда биологических объектов: суспензии вируса табачной мозаики¹⁸⁴, жидкостей глаза¹⁸⁵ и др.; линия протона воды расширяется также в присутствии дезоксирибонуклеиновой кислоты¹⁸⁶.

Когда молекулы низкомолекулярного вещества прочно связаны с полимером, например, адсорбированы на его поверхности, и подвижность их резко уменьшена, наблюдается значительное увеличение ширины линии. Теория ЯМР в системе, в которой имеет место адсорбционное равновесие^{187, 188}, показывает, что время релаксации зависит от скорости обмена между свободной и адсорбированной фазами. Метод ЯМР применялся для изучения адсорбции газов и паров на активированном угле¹⁸⁹, воды и метана на двуокиси титана^{190, 191}, воды на силикагеле^{187, 192} и глинах¹⁹³, органических веществ на различных сорбентах^{194—196} и других систем, но рассмотрение полученных результатов выходит за рамки настоящего обзора. В системе целлюлоза — вода

изучена зависимость формы линии¹⁹⁷ и времени корреляции $\tau_c^{198, 199}$ от равновесной влажности. На рис. 40 изображена зависимость ширины линии адсорбированной воды от равновесной влажности воздуха¹⁹⁷. Видно, что даже при большей величине адсорбции (40% влажность) линия еще остается широкой. Автор сопоставляет форму кривой δH -влажность с формой изотермы адсорбции и приходит к выводу, что на целлюлозе образуются полимолекулярные слои. Сравнение величин времен корреляции, полученных из ЯМР и из диэлектрических измерений, указывает на малую подвижность воды, адсорбированной на целлюлозе¹⁹⁹. Сасаки и другие²⁰⁰ определили среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии в системе вода — целлюлоза методом спиновых эхо.

Теория релаксации в воде, адсорбированной полимерами, развита Мияке²⁰¹.

VI. БИБЛИОГРАФИЯ РАБОТ ПО ЯМР В ПОЛИМЕРАХ *

- Натуральный каучук 41, 49, 91—97, 118, 129, 131, 150, 151, 202—205.
 Сополимеры бутадиена 49, 94—97, 129, 135, 150, 202, 204, 205.
 Полимеры и сополимеры изобутилена 49, 95—99, 104, 106, 115, 119, 129, 137, 161—164, 167, 216.
 Полиизопрен, полихлоропрен¹¹⁹.
 Полиуретан¹¹⁹.
 Полистирол 49, 120, 121, 132, 135, 144, 159, 160, 163—165, 168, 174, 206—210.
 Полиакрилаты 49, 78, 98, 99, 112, 113, 120, 121, 124, 134, 136, 149, 171—173, 210—215, 217—222.
 Поливинилхлорид 56, 108, 109, 120, 121, 123, 131, 132, 159, 223, 224.
 Поливиниловый спирт 122, 130, 134, 143, 225—228.
 Поливинилацетат 120, 136, 212, 213.
 Полиамиды 59, 110, 131, 142, 157, 158, 176, 229—237.
 Полиэфиры 89, 111, 125, 131, 141, 175, 226, 238, 239, 242—247.
 Полиэтилен 41, 52, 54—57, 59—64, 66, 67, 69—71, 74, 75, 77, 85—88, 94, 97, 101, 103, 108, 109, 123, 132, 135, 138, 140, 201, 228, 248—254.
 Полипропилен 58, 64, 65, 68, 72, 79, 80, 81, 97, 103, 255—258.
 Полибутилен 34, 68, 258.
 Полипентен 68, 258.
 Эпоксидные смолы 45, 148, 152, 153.
 Белки 144, 166—169, 233, 234, 240, 259—261.
 Фторсодержащие полимеры 50, 52, 76, 77, 83, 84, 90, 102, 107, 108, 109, 123, 126, 131, 133, 135, 155, 156, 223, 228, 262—270.
 Кремнийорганические полимеры 40, 100, 127, 128, 170, 203, 271—274.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, Phys. Rev., 69, 127 (1946).
2. E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Там же, 69, 37 (1946).
3. H. E. Mark, M. Goodman, Plastic Inst. Transact. Journ., 28, 124 (1960).
4. Г. Л. Слонимский, Основные задачи физического исследования полимеров. Лекция в Политехническом музее, Москва, 1.3.1960.
5. А. И. Китайгородский, Структурные исследования полимерных веществ, Лекция в Политехническом музее. Москва, 29.3.1960.
6. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Предисловие к сб. Физика полимеров, М., ИЛ, 1960.
7. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, М., ИЛ, 1957.
8. L. M. Jackman, Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry, London, 1959.
9. A. Lösche, Kerninduction, Berlin, 1957.
10. J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, High-resolution nuclear magnetic resonance, New York, 1959.
11. Дж. Робертс, Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии, М., ИЛ, 1961.

* Обзор составлен в 1960 г., в библиографию дополнительно включены также работы, опубликованные в конце 1960 и в 1961 г.

12. A. T. Saha, T. P. Das, *Theory and applications of nuclear induction*, Calcutta, 1957.
13. Г. Копферман, *Ядерные моменты*, М., ИЛ, 1960.
14. И. В. Александров, *Усп. химии*, **29**, 1138 (1960).
15. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, *Вестник АН СССР*, **29**, № 12, 16, (1959).
16. Н. М. Померанцев, *Усп. физ. наук*, **55**, 3 (1955).
17. Н. М. Померанцев, *Там же*, **65**, 87 (1958).
18. Н. М. Померанцев, *Зав. лаб.*, **26**, 950 (1960).
19. К. Хаусер, *Усп. химии*, **27**, 403 (1958).
20. Н. Ф. Чемберлен, *Там же*, **28**, 1353 (1959).
21. E. R. Andrew, *Brit. J. Appl. Phys.*, **10**, 431 (1959).
22. S. Brownstein, *Chem. Revs.*, **59**, 463 (1959).
23. P. L. Corio, *Там же*, **60**, 363 (1960).
24. C. A. Reillie, *Analyt. Chem.*, **32**, 221 R (1960).
25. J. C. Danjard, *Rev. Gen. caoutchouc*, **35**, 51 (1958).
26. G. Lanzavecchia, *Materie plastiche*, **23**, 567 (1957).
27. A. Lösche, *Kolloid-Ztschr.*, **165**, 116 (1959).
28. J. G. Powles, *Polymer*, **1**, 219 (1960).
29. J. A. Sauer, A. E. Woodward, *Revs. Mod. Phys.*, **32**, 88 (1960).
30. У. Слихтер, В сб. *Физика полимеров*, М., ИЛ, 1960, стр. 172.
31. W. P. Slichter, *Fortschr. Hochpolymer. Forsch.*, **1**, 35 (1958).
32. W. P. Slichter, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **83**, 60 (1959).
33. W. P. Slichter, *SPE Journal*, **15**, 303 (1959).
34. W. P. Slichter, *ASTM Spec. Techn. Publ. N* 247, Philadelphia, 1959, стр. 257.
35. W. P. Slichter, *Makromol. Chemie*, **34**, 67 (1959).
36. H. Thurn, *Ergebn. Exakt. Naturwiss.*, **31**, 222 (1959).
37. В. А. Кагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, *Колл. журн.*, **19**, 131 (1957).
38. В. А. Кагин, Г. Л. Слонимский, *Краткие очерки по физико-химии полимеров*, М., Изд. МГУ, 1960.
39. А. И. Китайгородский, *ДАН*, **124**, 861 (1959).
40. J. G. Powles, A. Hartland, *Nature*, **186**, 26 (1960).
41. H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2122 (1953).
42. A. Myake, *J. Polymer Sci.*, **28**, 476 (1958).
43. E. R. Andrew, A. Gladwyke, R. Eades, *Nature*, **183**, 1802 (1959).
44. G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **16**, 327 (1948).
45. А. Лёше, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **21**, 1064 (1957).
46. Н. М. Александров, Ф. И. Скрипов, *Вестник ЛГУ*, **1959**, № 4, 59.
47. Н. М. Александров, *Там же*, **1959**, № 22, 24.
48. Н. М. Александров, *Кандидатская диссертация*, ЛГУ, 1959.
49. L. V. Holroyd, R. S. Codrington, B. A. Mrowca, E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **22**, 696 (1951).
50. J. G. Powles, J. A. E. Kail, *J. Polymer Sci.*, **31**, 183 (1958).
51. C. W. Wilson, G. E. Pake, *Phys. Rev.*, **89**, 896 (1953).
52. C. W. Wilson, G. E. Pake, *J. Polymer Sci.*, **10**, 503 (1953).
53. R. L. Collins, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 216 (1956).
54. D. C. Smith, *Ind. Engng. Chem.*, **48**, 1161 (1956).
55. R. L. Collins, *J. Polymer Sci.*, **27**, 75 (1958).
56. S. Fujiwara, S. Hayashi, G. Hattori, *Kōgyō Kagaku Zasshi*, **59**, 803 (1956); *C. A.*, **52**, 6835 (1958).
57. N. Fuschillo, J. A. Sauer, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4**, 187 (1959).
58. A. Nishioka, J. Koike, M. Owaka, T. Nagaba, I. Kato, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 416 (1960).
59. N. Fuschillo, J. A. Sauer, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **2**, 125 (1957).
60. J. A. Sauer, A. E. Woodward, N. Fuschillo, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1488 (1959).
61. W. P. Slichter, E. R. Mandell, *J. Phys. Chem.*, **62**, 334 (1958).
62. W. P. Slichter, D. W. McCall, *J. Polymer Sci.*, **25**, 230 (1957).
63. N. Fuschillo, E. Rhian, J. A. Sauer, *Там же*, **25**, 381 (1957).
64. D. Hyndman, G. F. Origlio, *Там же*, **39**, 556 (1959).
65. R. L. Miller, *Polymer*, **1**, 135 (1960).
66. W. P. Slichter, *Growth and perfection of crystals*, New York, 1958, стр. 558.
67. W. P. Slichter, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1865 (1960).
68. J. A. Sauer, A. E. Woodward, N. Fuschillo, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4**, 187 (1959).
69. N. Fuschillo, J. A. Sauer, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1073 (1957).
70. N. Fuschillo, J. A. Sauer, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1348 (1957).
71. S. Fujiwara, A. Amamia, K. Shinohara, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1343 (1957).
72. Я. Г. Урман, Дипломная работа, МХТИ им. Менделеева, ИХФ АН СССР, 1960.
73. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, *Оптика и спектроскопия*, **7**, 829 (1959).
74. M. I. Herring, J. A. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 273.
75. R. C. Rempel, H. E. Weaver, R. H. Sands, R. L. Miller, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1082 (1957).

76. G. E. Pake, Discuss. Faraday Soc., **19**, 252 (1955).
77. C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Chem. Phys., **27**, 115 (1957).
78. Н. М. Бажанов, М. В. Волькенштейн, А. Н. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомол. соед., **1**, 1048 (1959).
79. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Chem. Phys., **29**, 232 (1958).
80. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Appl. Phys., **29**, 1438 (1958).
81. J. A. Sauer, R. A. Wall, N. Fushille, A. E. Woodward, Там же, **29**, 1385 (1958).
82. Т. Тюдзё, Буссэйрон кэнкю, **5**, 520 (1959).
83. R. Ferguson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2416 (1960).
84. R. E. Naylor, S. W. Lasoski, J. Polymer Sci., **44**, 1 (1960).
85. W. P. Slichter, D. W. McCall, Bull Amer. Phys. Soc., **2**, 125 (1957).
86. D. W. McCall, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., **26**, 171 (1957).
87. A. Peterlin, F. Krasovec, E. Pirkmajer, I. Levstek, Symposium über Makromolekülen im Wiesbaden, 1959, Vortrag 1-A-12.
88. A. Peterlin, F. Krasovec, E. Pirkmajer, I. Levstek, Makromol. Chem., **37**, 231 (1960).
89. I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., **56**, 648 (1960).
90. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., **24**, 173 (1957).
91. A. Cohen-Hardia, R. Gabillard, C. r. **234**, 1877 (1952).
92. K. Oshima, H. Kusumoto, J. Chem. Phys., **24**, 913 (1956).
93. Р. Тюдзё, Нихон гому кёкатси, **31**, 430 (1958); РЖХим., **1960**, 3442.
94. N. L. Alpert, Phys. Rev., **72**, 637 (1947).
95. L. V. Holroyd, B. A. Mrowca, E. Guth, Там же, **79**, 1026 (1950).
96. B. A. Mrowca, E. Guth, Proc. 3rd Rubber Technol. Conf., London, 1954, стр. 370.
97. V. R. Honnold, F. McCaffrey, B. A. Mrowca, J. Appl. Phys., **25**, 1219 (1954).
98. J. G. Powles, Arch. Sci. (Geneva), **9**, 182 (1956).
99. H. Thurn, Kolloid-Ztschr., **165**, 140 (1959).
100. C. M. Huggins, L. E. St. Pierre, A. M. Bueche, J. Phys. Chem., **64**, 1304 (1960).
101. R. E. Glick, R. P. Gupta, J. A. Sauer, A. E. Woodward, Polymer, **1**, 340 (1960).
102. A. Nishioka, Oyō Butsuri, **27**, 269 (1958); C. A., **52**, 15198 (1958).
103. R. L. Collins, J. Polymer Sci., **27**, 67 (1958).
104. A. W. Nolle, J. I. Billings, J. Chem. Phys., **30**, 84 (1959).
105. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржанов, ДАН, **120**, 1062 (1958).
106. J. G. Powles, Proc. Phys. Soc. (London), **69B**, 281 (1956).
107. J. A. S. Smith, Discuss. Faraday Soc., 1955, № 19, 207.
108. А. Мияке, Буссэйрон кэнкю, **5**, 334 (1959).
109. A. Miyake, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1057 (1960).
110. W. P. Slichter, J. Appl. Phys., **26**, 1099 (1955).
111. I. Bateman, R. E. Richards, G. Farrow, J. Ward, Polymer, **1**, 63 (1960).
112. J. C. Powles, J. Polymer Sci., **22**, 79 (1956).
113. К. М. Сирот, Там же, **42**, 3 (1960).
114. А. Мияке, Кобунси кагаку, **16**, 40 (1959); РЖХим., **1960**, 55433.
115. А. Мияке, Кобунси кагаку, **16**, 667 (1959).
116. A. Miyake, R. Chujo, H. Adachi, J. Phys. Soc. Japan., **14**, 972 (1959).
117. A. Miyake, R. Chujo, Там же, **14**, 978 (1959).
118. H. S. Gutowsky, A. Saika, M. Takeda, D. E. Woessner, J. Chem. Phys., **27**, 534 (1957).
119. H. Kusumoto, J. Phys. Soc. Japan, **11**, 1015 (1956).
120. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, Там же, **12**, 272 (1957).
121. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, J. Chem. Phys., **23**, 1959 (1955).
122. S. Fujiwara, J. Polymer Sci., **44**, 93 (1960).
123. A. Nishioka, H. Komatsu, J. Kakiuchi, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 283 (1957).
124. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Appl. Phys., **30**, 1473 (1959).
125. R. Land, R. S. Richards, J. M. Ward, Trans. Faraday Soc., **55**, 225 (1959).
126. A. Nishioka, J. Polymer. Sci., **37**, 163 (1959).
127. E. G. Rochow, H. G. Le Clair, J. Inorg. and Nucl. Chem., **1**, 92 (1955).
128. H. Kusumoto, I. J. Lawrenson, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **32**, 724 (1960).
129. E. M. Banas, B. A. Mrowca, E. Guth, Phys. Rev., **98**, 265 (1955).
130. K. Tanaka, K. Yamagata, M. Toshido, M. Odajima, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 428 (1957).
131. S. Nohara, Kobunshi Kagaku, **14**, 318 (1957); C. A., **52**, 4313 (1958).
132. R. Newman, J. Chem. Phys., **18**, 1303 (1950).
133. D. Hyndman, G. F. Origlio, J. Appl. Phys., **31**, 1849 (1960).
134. A. Kosfeld, E. Jenckel, Symposium über Makromolekülen im Wiesbaden, 1959, Vortrag 1-A-13.
135. S. Nohara, Kobunshi Kagaku, **13**, 531 (1956); C. A., **51**, 18686 (1957).

136. T. Kawai, M. Sasaki, A. Hirai, T. Hashi, A. Odajima, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1700 (1960).
137. J. G. Powles, J. Luszczynski, Physica, **25**, 455 (1959).
138. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Chem. Phys., **30**, 1272 (1959).
139. J. G. Powles, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, 1959, Vortrag, 1-A-10.
140. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Chem. Phys., **30**, 771 (1959).
141. J. M. Ward, J. Chem. Phys., **31**, 858 (1959).
142. R. E. Glick, R. T. Gupta, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., **42**, 271 (1960).
143. M. Yoshida, M. Odajima, K. Tanaka, K. Yamagata, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 197 (1957).
144. F. A. Bovey, C. V. D. Tiers, G. Filippovich, J. Polymer Sci., **38**, 73 (1959).
145. А. А. Берлин, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 2, М., 1957, стр. 13.
146. А. А. Берлин, Усп. химии, **29**, 1189 (1960).
147. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, Секция 3.
148. A. Lösche, Arch. des Sci. (Geneva), **10**, 197 (1957).
149. T. Shibata, I. Kimura, K. Saita, J. Phys. Soc., Japan, **13**, 1546 (1958).
150. B. A. Mrowca, L. V. Holroyd, E. Guth, Phys. rev., **79**, 1026 (1950).
151. K. Oshima, H. Kusumoto, Kôgyô Kagaku Zassi, **59**, 806 (1956); C. A., **52**, 7753 (1958).
152. A. Lösche, Exp. Techn. Phys., **4A**, 168 (1956).
153. P. L. Jain, J. Polymer Sci., **36**, 443 (1959).
154. J. A. Sauer, N. Fuschillo, Bull. Amer. Phys. Soc., **2**, 318 (1956).
155. H. Kusumoto, J. Phys. Soc., Japan, **12**, 826 (1957).
156. J. Burget, J. Saha, Чехосл. физ. журн., **9**, 749 (1959).
157. A. Lösche, Arch. des Sci. (Geneva), **12**, 205 (1959).
158. A. Lösche, Symposium in Wiesbaden über Makromoleküle, 1959, Vortrag 1-A -- II.
159. A. Odajima, M. Nagai, Kobayashi Kagaku, **14**, 512 (1957).
160. R. Kosfeld, E. Jenckel, Kolloid-Ztschr., **165**, 136 (1959).
161. J. G. Powles, Arch. des Sci. (Geneva), **10**, 253 (1957).
162. A. W. Nolle, Phys. Rev., **98**, 1560 (1955).
163. A. W. Nolle, Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 109 (1956).
164. A. Odajima, J. Phys. Soc., Japan, **14**, 777 (1959).
165. W. McCall, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., **45**, 530 (1960).
166. B. Jacobson, W. Anderson, J. T. Arnold, Nature, **173**, 772 (1954).
167. M. Saunders, A. Wishnia, J. G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3289 (1957).
168. M. Saunders, A. Wishnia, Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 870 (1956).
169. O. Jarde茨基, C. D. Jarde茨基, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5322 (1957).
170. T. Kubota, T. Takamura, Bull. Chem. Soc., Japan, **33**, 70 (1960).
171. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci., **44**, 173 (1960).
172. H. Johnson, K. Tessmar, Kolloid-Ztschr., **168**, 160 (1960).
173. A. Nishioka, H. Watanabe, J. Yamaguchi, H. Shimizu, J. Polymer Sci., **45**, 232 (1960).
174. R. J. Kern, J. V. Pustinger, Nature, **185**, 236 (1960).
175. J. C. W. Chien, J. F. Walker, J. Polymer Sci., **45**, 239 (1960).
176. J. C. Powles, J. A. E. Kail, Transact. Faraday Soc., **55**, 1996 (1959).
177. T. M. Shaw, R. H. Elsken, J. Chem. Phys., **18**, 1113 (1950).
178. R. H. Elsken, C. H. Kunsmann, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **39**, 434 (1956).
179. T. M. Shaw, R. H. Elsken, J. Appl. Phys., **26**, 313 (1955).
180. T. E. Conway, R. F. Cohee, R. J. Smith, Mfg. Confectioner, **37**, № 5, 27 (1957).
181. H. Rubin, J. S. A. Journal, **5**, 64 (1958).
182. T. M. Shaw, R. H. Elsken, J. Chem. Phys., **21**, 565 (1953).
183. R. Collison, M. P. McDonald, Nature, **186**, 548 (1960).
184. C. D. Jarde茨基, O. Jarde茨基, Biochem. et Biophys. Acta, **26**, 668 (1958).
185. A. Huggert, E. Odeblad, Acta radiol., **51**, 385 (1959).
186. E. A. Balazs, A. A. Bothner-By, J. Gergely, J. Mol. Biol., **1**, 147 (1959).
187. J. R. Zimmerman, W. S. Britton, J. Phys. Chem., **61**, 1328 (1957).
188. A. Miyake, J. Chem. Phys., **27**, 1425 (1957).
189. А. А. Галкин, И. В. Матяш, ЖЭТФ, **38**, 1332 (1960).
190. N. Fuschillo, J. G. Aston, J. Chem. Phys., **24**, 1277 (1956).
191. N. Fuschillo, C. A. Benton, Bull. Am. Phys. Soc., **2**, 216 (1957).
192. J. R. Zimmerman, B. G. Holmes, J. A. Lasater, J. Phys. Chem., **60**, 1157 (1956).
193. R. E. J. Stars, New Zealand J. Sci., **3**, 127 (1960).
194. D. Graham, W. D. Phillips, Proc. Intern. Congr. Surface Act. 2-nd, London, 1957, 2, 22.

195. K. Hirota, K. Fieki, K. Shindo, I. Nakai, Bull Chem. Soc., Japan, **32**, 1261 (1959).
196. E. Erb, J. L. Motchane, J. Uebersfeld, C. r., **246**, 3050 (1958).
197. K. Tanaka, K. Yamagata, Bull. Chem. Soc., Japan, **28**, 90 (1955).
198. A. Odajima, S. Jnoue, J. Hyache, Kokkaido Daigaku Oyô Denku Konkyo Inô, **10**, 95 (1958); C. A., **53**, 11998 (1959).
199. A. Odajima, J. Phys. Soc., Japan, **14**, 308 (1959).
200. M. Sasaki, T. Kawai, A. Hirai, T. Hashi, A. Odajima, J. Phys. Soc., Japan, **15**, 1652 (1960).
201. A. Miyake, Kobunshi Kagaku, Chem. High Polym., **16**, 544 (1959); РЖФиз., **1960**, 26940.
202. N. L. Alpert, Phys. Rev., **75**, 398 (1949).
203. E. M. Banas, B. A. Mrowca, Там же, **98**, 1548 (1955).
204. V. R. Honnold, T. McCaffrey, B. A. Mrowca, Там же, **94**, 1414 (1954).
205. B. A. Mrowca, L. V. Holroyd, Там же, **81**, 303 (1951).
206. M. Borghini, A. Abragam, C. r., **248**, 1803 (1959).
207. R. Kosfeld, Kolloid-Ztschr., **172**, 182 (1960).
208. S. Brownstein, S. Bywater, D. J. Worsfold, Makromolek. Chem., **48**, 127 (1961).
209. R. P. Gupta, J. Polymer Sci., **54**, 20 (1961).
210. A. Odajima, A. E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., **55**, 181 (1961).
211. W. P. Slichter, E. Mandell, Bull. Am. Phys. Soc., **4**, 187 (1959).
212. A. Odajima, M. Koike, M. Nagai, Bull. Research Inst. Appl. Elec. (Japan), **6**, 137 (1954); C. A., **50**, 5401 (1956).
213. A. Odajima, N. Nagai, Oyô Denki Kenkui jo Inô, **9**, 195 (1957); C. A., **52**, 14335 (1958).
214. A. Odajima, N. Nagai, Oyô Denki Kenkui jo Inô, **9**, 113 (1957); C. A., **52**, 14334 (1958).
215. A. Odajima, A. E. Woodward, J. A. Sauer, Papers, Presented at the New York City Meeting of Am. Chem. Soc., **1**, 63 (1960).
216. K. Luszczynski, Arch. Sci. (Geneva), **12**, 127 (1959).
217. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., **46**, 59 (1960).
218. G. V. D. Tiers, F. A. Bovey, Там же, **47**, 479 (1960).
219. F. A. Bovey, Там же, **47**, 480 (1960).
220. Н. М. Бажанов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомол. соед., **3**, 290 (1961).
221. W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Baiter, J. Polymer Sci., **54**, 329 (1961).
222. U. Johnsen, Kolloid-Ztschr., **178**, 161 (1961).
223. A. Miyake, R. Chujo, J. Phys. Soc., Japan, **15**, 198 (1960).
224. U. Johnsen, J. Polymer Sci., **54**, 6 (1961).
225. K. Tanaka, K. Yamagata, S. Kittaka, Bull Chem. Soc., Japan, **29**, 843 (1956).
226. S. Nohara, Kobunshi Kagaku, **15**, 1, 105 (1958); C. A., **53**, 12837 (1959).
227. S. Fujiwara, J. Polymer Sci., **51**, 15 (1961).
228. K. Yamagata, S. Hirota, J. Appl. Phys. Japan, **30**, 261 (1961).
229. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., **35**, 77 (1959).
230. W. P. Slichter, I. M. Mays, Phys. Rev., **98**, 1559 (1955).
231. A. E. Woodward, R. E. Glick, J. A. Sauer, R. P. Gupta, J. Polymer Sci., **45**, 367 (1960).
232. K. H. Illers, R. Kosfeld, Makromolek. Chem., **42**, 44 (1960).
233. T. M. Shaw, R. H. Elskens, J. Textile Inst., Trans., **51**, T 562 (1960).
234. Д. Н. Шигорин, Н. М. Померанцев, Л. В. Сумин, Высокомол. соед., **3**, 260 (1961).
235. D. J. Shaw, B. A. Dunnell, Canad. J. Chem., **39**, 1154 (1961).
236. D. W. Jones, Polymer, **2**, 203 (1961).
237. R. P. Gupta, J. Phys. Chem., **65**, 1128 (1961).
238. G. Farrow, J. McIntosh, J. M. Ward, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, 1959, Vortrag, I-A-6
239. G. Farrow, G. McIntosh, J. M. Ward, Recl. Abstr., **2**, 26 (1959).
240. T. H. Shaw, K. J. Palmer, Phys. Rev., **83**, 213 (1951).
241. L. Rollwitz, Proc. Natl. Electronics conf., **12**, 113 (1956).
242. G. Farrow, J. McIntosh, J. M. Ward, Makromolek. Chem., **38**, 147 (1960).
243. A. J. Havlik, A. T. Hildebrandt, J. Polymer Sci., **41**, 533 (1959).
244. D. Hyndman, G. F. Origlio, J. Polymer Sci., **46**, 259 (1960).
245. G. Farrow, J. M. Ward, Brit. J. Appl. Phys., **11**, 543 (1960).
246. K. Tanaka, Bull. Chem. Soc., Japan, **33**, 1702 (1960).
247. Matsushita, J. Inst. Electr. Engrs., Japan, **81**, 77 (1961).
248. I. J. Lowe, L. O. Brown, R. W. Norberg, Phys. Rev., **100**, 1243 (1955).
249. J. A. S. Smith, Chem. Soc. Spec. Publ., **1958**, № 12, 199.
250. A. E. Woodward, P. P. Gupta, A. J. Odajima, J. A. Sauer, Papers presented at the New York City Meeting of Am. Chem. Soc., **1**, 69 (1960).
251. A. Peterlin, E. Pirkmajer, J. Polymer Sci., **46**, 185 (1960).

252. R. P. Gupta, Makromolek. Chem., **42**, 248 (1961).
253. H. Thurn, Kolloid-Ztschr., **174**, 73 (1961).
254. H. Thurn, Там же, **179**, 11 (1961).
255. R. P. Gupta, Там же, **174**, 73 (1961).
256. R. P. Gupta, Там же, **174**, 74 (1961).
257. A. Hirai, T. Kawai. Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, A **29**, 345 (1961).
258. A. E. Woodward, A. Odajima, J. A. Sauer, J. Phys. Chem., **65**, 1384 (1961).
259. S. Fujiwara, M. Nakajima, Bull. Chem. Soc., Japan, **33**, 1615 (1960).
260. F. Odeblad, Nature, **188**, 579 (1960).
261. A. Wishnia, J. Chem. Phys., **32**, 871 (1960).
262. M. Abrahams, M. A. U. McCausland, F. N. H. Robinson, Phys. rev., letters, **2**, 449 (1959).
263. G. F. Rake, E. M. Rigcell, Phys. Rev., **74**, 1184 (1948).
264. П. М. Бородин, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1955.
265. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Физ. сб. Львовского ун-та, 1957, № 3, 78.
266. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Изв. высш. учебн. завед., радиофизика **1**, № 4, 69 (1958).
267. А. Н. Любимов, А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, А. В. Грибачева, А. Ф. Вареник, Высокомол. соед., **3**, 1511 (1961).
268. Н. М. Померанцев, В. А. Храмченкова, Л. В. Сумин, А. В. Зимин, ДАН, **137**, 1153 (1961).
269. G. E. Hardeman, Philips Res. Repts., **15**, 587 (1960).
270. K. Yamagata, S. Hirota, S. Appl. Phys. Japan, **29**, 886 (1960).
271. C. M. Huggins, L. E. Pilrre, A. M. Bueche, General Electric Research Lab. Report No 60-RL-2412 (1960).
272. J. W. Curry, J. Organ. Chem., **26**, 1308 (1961).
273. D. W. McCall, E. W. Anderson, J. Chem. Phys., **34**, 804 (1961).
274. J. G. Powles, A. Hartland, J. A. E. Kail, J. Polymer Sci., **55**, 361 (1961).
275. T. Kawai, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1220 (1961).

Н.-и. ин-т промышленности пластических масс.